ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JANVIER 1912.

PRÉSIDENCE DE M. LIPPMANN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Précision de la connaissance de l'heure à l'Observatoire de Paris dans les derniers mois de* 1911 *et le commencement de janvier* 1912. Note de M. B. Baillaud.

La connaissance de l'heure, à l'Observatoire, est fondée sur un système de pendules comprenant :

1° La célèbre pendule Winnerl, dite *pendule des caves*, déjà ancienne et qui a besoin d'une réparation importante ;
2° Une pendule sidéral de Fénon n° 24;
3° Une pendule sidérale de Joseph;
4° Une pendule de Riefler D n° 228.

Cette dernière nous a été donnée, l'été dernier, par un ami de l'Astronomie qui ne veut pas être nommé. Outre cette pendule fondamentale qui, installée dans les caves de l'Observatoire, est à pression et à température constantes, la donation comprend une pendule secondaire A_2 n° 279 synchronisée par la première et qui synchronise à son tour toutes les pendules et les chronographes de l'établissement. Le donateur a fait tous les frais de l'installation; il s'en est personnellement occupé avec le concours de M. Boquet, chef du Service de l'heure, et de Mme Chandon, stagiaire à l'Observatoire depuis 3 ans.

Une quelconque des trois premières pendules peut, en quelques instants, être substituée aux pendules Riefler, dans le système de synchronisation.

La pendule Riefler a été pendule directrice depuis sa mise en marche, au

milieu d'octobre. Sa marche a été étudiée, autant que les circonstances météorologiques l'ont permis, par M. Boquet et Mme Chandon qui y ont fait preuve d'un zèle tout exceptionnel.

En désignant par t le nombre de jours moyens écoulés depuis le 14 novembre à 4 heures de temps moyen, la correction de la pendule est représentée par la formule

$$C_p = -1^s,54 - 0^s,20\,t - 0^s,0015\,t^2.$$

La date du 14 novembre a été choisie comme point de départ : 1° parce qu'on a pu penser que la pendule aurait pris alors son régime normal; 2° parce que ce jour-là, on avait pu observer, dans de bonnes conditions, la polaire et quelques étoiles équatoriales.

En désignant par C_{p_o} la correction de pendule résultant des observations, par C_{p_e} celle que donne l'application de la formule, on a le Tableau suivant :

Dates.	$C_{p_e} - C_{p_o}$.	Dates.	$C_{p_e} - C_{p_o}$.
	s		s
1911. Nov. 14......	0,00	1911. Déc. 23......	−0,02
27......	−0,04	27......	0,04
30......	0,02	1912. Janv. 5......	0,04
Déc. 4......	0,12	11......	0,03
9......	−0,06	12......	0,00
11......	−0,03	13......	0,00
15......	−0,06	16......	−0,01
20......	0,04		

La moyenne des valeurs absolues de ces 15 écarts est de $0^s,03$.

Les comparaisons sont trop peu nombreuses et les écarts trop faibles pour qu'il y ait lieu de rechercher si l'accélération de la marche de la pendule a quelque peu varié dans cette période de 2 mois. M. Riefler nous avait averti que la marche s'accélérerait pendant quelques semaines.

En adressant l'expression de ma reconnaissance et celle de l'Observatoire à l'ami dont l'intervention nous a donné, pour la connaissance de l'heure, la sécurité nécessaire, je tiens à faire connaître à l'Académie que j'ai pu commander à M. L. Leroy, l'habile chronométrier de la Marine, une pendule électrique hermétique. M. Leroy espère installer dans quelques mois cette pendule, non dans les caves, mais dans notre salle de pendules qui sera à cette époque maintenue à l'abri de l'humidité et à température constante.

NAVIGATION. — *Dépôt de documents déjà anciens, relatifs à la protection des navires de guerre et à la stabilité dynamique*. Note de M. **L.-E. Bertin**.

Les pièces inédites que j'ai l'honneur d'offrir à l'Académie pour ses archives font partie d'une longue série de projets de navires et de Mémoires scientifiques relatifs à l'architecture navale, qui remontent au premier semestre de 1870. Elles sont au nombre de quatre avec, en plus, un atlas se rapportant à la première pièce. Le résumé sommaire suivant en indique l'intérêt historique.

I. Le manuscrit intitulé : *Études de navires à flottaison cellulaire* 1872, 1873, figurait, avec son atlas, dans la participation du Ministère de la Marine à l'Exposition universelle de 1878 (¹). Il est presque tout entier extrait d'un projet du 27 juillet 1872, remanié le 24 avril et le 30 octobre 1873, qui, sous ces deux dernières formes, présente la disposition de la tranche cellulaire établie en 1881 sur le *Sfax*. La même disposition a été reproduite, à partir de 1895, sur tous nos croiseurs, ensuite sur le *Henri IV*, enfin, à partir de 1900, sur nos cuirassés de ligne, y compris ceux du type *Danton*.

Comme particularité curieuse, le projet de 1872 se trouvait répondre d'une manière exacte, en tenant compte des besoins et des ressources du temps, à la conception toute moderne du croiseur de combat, réalisée en Angleterre sur le *Lion*, en Allemagne sur le *Moltke*. Un coup d'œil sur l'atlas suffit pour le reconnaître.

Le texte prévoit toutes les conséquences militaires de l'adoption de la tranche cellulaire et de l'artillerie de gros calibre en tourelles disposée pour faire feu, tout entière, des deux bords. La tactique préconisée, à l'encontre des idées alors régnantes, est celle qui a fait ses preuves dans les dernières guerres navales.

II. Tandis que l'aptitude de la tranche cellulaire à assurer l'insubmersibilité des navires était étudiée à fond dès 1872, ses propriétés, au point de vue capital de la stabilité après avaries de combat, avaient été devinées, plutôt que scientifiquement établies. La première étude exacte de stabilité statique et dynamique est contenue dans la seconde pièce : *Emploi des petits modèles*

(¹) Voir Paul Dislère, *La Marine à l'Exposition universelle de* 1878, t. I, p. 33-34, Atlas, *Pl. III*. Paris, Gauthier-Villars et Hetzel.

pour la détermination des courbes de stabilité, avec une application de cette méthode, datée du 28 janvier 1891. La tranche cellulaire établie sur le *Sfax* et les bâtiments japonais type *Matsusima* fut reconnue suffisamment efficace à tous égards. Le premier projet des cuirassés type *Patrie*, *Liberté*, fut préparé en 1891 conformément à cette conclusion.

III et IV. L'adoption de la tranche cellulaire, pour laquelle nous nous sommes laissé devancer en 1894, étant devenue générale en France, à partir de 1900, la nécessité se manifesta aussitôt de répandre largement la connaissance des propriétés de cette portion de navire de guerre, des motifs qui justifient ses dispositions de détail, des mesures à prendre, soit au cours de la construction, soit même pendant le combat, pour lui faire donner tout son rendement. Il était particulièrement urgent de renseigner les constructeurs, parce que la direction des travaux et la surveillance des chantiers venaient d'être entièrement séparées de la préparation des plans de navires. Ce travail de vulgarisation a été l'objet des pièces III et IV. La pièce III, *Note sur les cofferdams des bâtiments de guerre*, du 25 juin 1900, est consacrée au cofferdam, ou batardeau latéral permettant d'aveugler les voies d'eau. La pièce IV, *Note sur la puissance défensive, particulièrement sur la stabilité après avarie de combat*, du 25 février 1904, fait connaître la perte de stabilité qui résulte de chaque brèche dans la tranche cellulaire, de chaque voie d'eau à la flottaison, si elle n'est pas aveuglée. Ces deux Notes intéressent à la fois les constructeurs et les commandants.

IV. La pièce IV n'est pas uniquement consacrée, comme la pièce III, à des descriptions de détail et à des recommandations pratiques. Elle contient, au sujet de la stabilité dynamique du navire, des développements nouveaux qui transforment la base même de cette importante théorie. Dans l'énoncé algébrique professé par Reech, dans l'exposé géométrique très clair du théorème de stabilité dynamique donné par John en 1870, lors de la catastrophe du *Captain*, le couple d'inclinaison surgit instantanément avec son moment maximum qui reste constant pendant que le navire s'incline. La rafale subite qui a envoyé le *Captain* aux abîmes a eu peut-être une action de ce genre. Pareille instantanéité ne se rencontre pas dans l'action du gouvernail, seule à craindre sur les bâtiments sans voilure, bien que cette action dynamique soit redoutable encore, puisqu'elle a produit la perte du *Victoria* après l'abordage du *Camperdown* et qu'elle pouvait faire chavirer le *Tonnerre* dans son état primitif, quand le gouvernail était manœuvré brusquement. En réalité, le moment d'inclinaison, auquel est soumis le

navire dans ses girations, suit une loi de croissance subordonnée à la vitesse du mouvement de la barre de gouvernail, à telle enseigne que, si ce mouvement est suffisamment lent, tout effet dynamique s'évanouit, et le navire n'obéit qu'à un couple statique. L'attribution au couple d'inclinaison dû à l'action du gouvernail, de sa valeur véritable et de sa loi de croissance, a permis d'évaluer pour la première fois les dangers de chavirement inhérents à diverses dispositions de la tranche cellulaire, à titre comparatif tout au moins, d'un modèle de navire à l'autre. Le sujet est d'importance capitale, parce que le danger de chavirer est le premier à se présenter, bien avant celui de sombrer, sur les navires très cloisonnés actuels. L'issue d'un combat est ainsi décidée par un théorème de mécanique.

Dans la Note du 25 février 1904, les navires étaient classés comparativement les uns aux autres, sous le rapport du danger de chavirer. Pour aller plus loin, pour déterminer l'état d'avaries au delà duquel un bâtiment de guerre ne peut plus manœuvrer la barre de gouvernail sans une extrême prudence, il fallait arriver à chiffrer à la fois le moment d'inclinaison et son travail dynamique au cours d'une giration. La recherche de cette dernière donnée a été l'origine de mon étude insérée dans le Tome XLIX des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1906, sous le titre : *Le navire à vapeur sur son cercle de giration.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dégradation de la spartéine. Formation d'un carbure d'hydrogène : le* spartéilène. Note de MM. **Charles Moureu** et **Amand Valeur**.

Nous avons montré antérieurement (*Comptes rendus*, t. 145, p. 815) comment, au cours de la dégradation de la spartéine par la méthode d'Hofmann, cinq des six chaînes fermées que renferme cet alcaloïde sont rompues, en même temps qu'un atome d'azote est éliminé à l'état de triméthylamine. Une base non saturée, le méthylhémispartéilène, fut le produit résultant de ces iodométhylations successives.

Le manque de matière nous avait seul empêchés de tenter de séparer le dernier atome d'azote et d'obtenir le carbure non saturé correspondant à la spartéine : le spartéilène. De nouvelles recherches nous ont conduits à ce résultat.

Le méthylhémispartéilène $C^{15}H^{22}N — CH^3$, soumis à l'action de l'iodure de méthyle, nous a fourni un produit présentant la composition d'un iodo-

méthylate $C^{15}H^{22}N - CH^3-CH^3I$, mais qui paraît être un mélange d'au moins deux corps isomériques. Ce mélange, traité par l'oxyde d'argent humide, est transformé en hydrate d'ammonium quaternaire, que l'on a décomposé, en le maintenant dans le vide à une température ne dépassant pas 70°. Dans ces conditions nous avons obtenu un produit bien défini, le *diméthylhémispartéilène* $C^{15}H^{21}N(CH^3)^2$, bouillant à 201°-202° sous 27mm,5, et dépourvu de pouvoir rotatoire.

Le diméthylhémispartéilène se combine à l'iodure de méthyle en donnant un iodométhylate qui paraît bien défini et qui est également inactif sur la lumière polarisée. L'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant se décompose, quand on le maintient dans le vide à 75°, en donnant de la triméthylamine et un hydrocarbure : le *spartéilène* $C^{15}H^{20}$.

Le spartéilène est un liquide incolore, inodore, bouillant à 157°-159° sous 18mm. Il est dépourvu de pouvoir rotatoire. Sa réfraction moléculaire (69,39) s'accorde avec la réfraction moléculaire calculée (68,77) pour un carbure $C^{15}H^{20}$ possédant six doubles liaisons.

Il absorbe énergiquement le brome en solution chloroformique.

La dégradation de la spartéine, dont le spartéilène est le terme, a donc été réalisée par cinq iodométhylations successives, ou, plus exactement, par six iodométhylations, puisque l'une d'elles est double. On observe, en effet, au cours de ces opérations à partir de la spartéine $C^{15}H^{26}N^2$, la formation des produits intermédiaires suivants :

Méthylspartéine $C^{15}H^{25}N^2(CH^3)$,
Diméthylspartéine $C^{15}H^{24}N^2(CH^3)^2$,
Méthylhémispartéilène $C^{15}H^{22}N(CH^3)$ et triméthylamine $N(CH^3)^3$,
Diméthylhémispartéilène $C^{15}H^{21}N(CH^3)^2$,
Spartéilène $C^{15}H^{20}$ et triméthylamine $N(CH^3)^3$.

La formation de triméthylamine au stade méthylhémispartéilène nous a permis, antérieurement, d'affirmer qu'un des atomes d'azote de la spartéine est engagé dans une double chaîne fermée.

Nous avions conclu qu'il en était de même pour le second atome d'azote, à la suite d'expériences qui nous avaient conduits à admettre la symétrie de la formule de la spartéine. La seconde production de triméthylamine au stade spartéilène établit directement ce fait, indépendamment de toute hypothèse sur la symétrie de la spartéine.

Le spartéilène peut donc être considéré comme dérivant de la spartéine par enlèvement de deux molécules d'ammoniac

$$C^{15}H^{26}N^2 - 2NH^3 = C^{15}H^{20}.$$

Ce qu'on sait de la formation des carbures analogues (pipérylène et conylène) permet de penser que le mode d'enchaînement des atomes de carbone de la spartéine est intégralement conservé dans le spartéilène. L'étude de ce carbure offrira donc vraisemblablement la clef de la constitution complète de la spartéine.

Malheureusement l'obtention du spartéilène, en quantité quelque peu notable, représente une dépense de matière et de travail considérable. Nous avons sacrifié les quelques grammes dont nous disposions dans un essai d'oxydation par le permanganate de potassium en liqueur neutre. Dans les produits formés au cours de cette oxydation, nous avons pu caractériser l'acide formique et isoler un acide, peu soluble dans l'eau froide, fondant en se décomposant à 300°-305° (au bloc Maquenne). L'analyse de l'acide et de son sel d'argent conduit à la formule $C^{10}H^{10}O^{5}$. Cet acide n'a pu être identifié à aucun acide connu.

Quoi qu'il en soit, l'activité optique du méthylhémispartéilène, ainsi que l'inactivité du diméthylhémispartéilène et du spartéilène, sont des faits de première importance, dont toute formule représentative de la spartéine devra nécessairement tenir compte.

CHIMIE AGRICOLE. — *Le réveil de la terre.*
Note de MM. **A. Müntz** et **H. Gaudechon.**

A la fin de la période hivernale, on constate dans la terre arable un véritable réveil, comme si, après un long engourdissement, elle revenait à la vie, acquerrant d'une manière brusque, et pour ainsi dire sans transition, une activité particulière. Il est difficile de définir ces manifestations, elles se sentent plutôt qu'elles ne se décrivent; la terre a une autre allure, elle se travaille d'une manière différente, s'émiette et foisonne sous la bêche, émet des vapeurs, de petites herbes apparaissent subitement à sa surface; c'est tout un ensemble d'indices qui ont, de tout temps, frappé l'esprit des gens de la campagne, et, pour caractériser cette apparition, ils emploient des expressions locales souvent pittoresques, telles que : « la terre est en travail », ou « la terre est en amour », ou encore « la terre est amoureuse », sans d'ailleurs chercher la cause d'un état si visible, qui semble limité à une période de peu de durée, pour redevenir ensuite plus normal. A première vue, nous avons été portés à croire que c'est dans les phénomènes biologiques dont la terre est le siège, qu'on pouvait espérer trouver

l'explication de ces apparences et que la cause déterminante devait en être le relèvement de la température qui se produit au premier printemps.

De toutes les actions microbiennes dont la terre est le siège, la nitrification est de beaucoup la plus palpable et la plus caractéristique; c'est à son étude que nous nous sommes attachés pour voir si elle avait une relation de cause à effet avec ce qu'on peut appeler le *réveil de la Terre*.

Déjà, dans de précédentes études, nous avons constaté que la terre prise dans la période hivernale montrait beaucoup moins d'activité nitrifiante que celle prélevée au printemps, lorsqu'on les plaçait toutes deux dans des conditions identiques de température favorable. Nous pensions que ce fait était dû à ce que les organismes nitrifiants avaient, dans le sol en place, déjà ressenti quelque influence des premières journées tièdes, qui auraient accru leur vitalité.

Mais, en examinant de plus près, aux différentes époques de l'année, l'activité nitrifiante du sol, il nous apparut que ces faits n'étaient pas aussi simples et ne tenaient pas seulement à un relèvement de la température. Même quand celle-ci reste également favorable, on constate, en effet, après une période d'activité, un ralentissement notable.

Nous avons cru constater dans le réveil brusque de ces organismes et dans l'accalmie qui le suit, autre chose, une sorte de prédilection pour une période déterminée, une accoutumance, vrai fait d'atavisme, qui donnerait, indépendamment des conditions extérieures, une activité particulière aux organismes nitrificateurs, à un moment précis de l'année, où les conditions naturelles lui impriment une recrudescence de fonctionnement.

De pareils faits s'observent dans la germination des graines : on sait que les grains de blé provenant de pays situés sous une latitude élevée, comme la Norvège, lorsqu'ils sont semés sous nos climats, ne lèvent pas en même temps que les blés indigènes, mais plus tardivement, à une époque rapprochée de celle à laquelle ils ont l'habitude de lever dans leur pays d'origine, par une ressouvenance, qui est en réalité de l'atavisme. Et les grains indigènes, semés à d'autres époques que celles qui sont usuelles, ne donnent pas les mêmes résultats que ceux que l'on constate avec les grains semés normalement.

Pour rechercher si les bactéries nitrifiantes ont ce sentiment d'une époque de prédilection pour leur optimum de fonctionnement, nous avons fait varier les époques d'ensemencement, laissant toutes les autres conditions rigoureusement égales, en particulier la température. Des milieux nitrifiables, terre, terreau, ont été stérilisés, additionnés de sulfate d'ammo-

niaque et placés dans une étuve à température constante à 23°. Ces lots de terre ont été successivement, et de 15 jours en 15 jours, ensemencés avec une même terre vivante, prise dans un potager. De 15 jours en 15 jours aussi, on déterminait dans les terres ensemencées, la quantité de nitre formé.

La terre de semence restée dans le potager, était soustraite par un abri placé sur le sol à des influences extérieures.

Le premier ensemencement a été effectué, le 18 février 1910, en pleine période hivernale et le dernier, le 17 mai, alors que le printemps était déjà très avancé.

Voici les résultats obtenus :

Date de l'ensemencement.	Azote nitrifié par kilogramme de terre 3e quinzaine après l'ensemencement.	Azote nitrifié par kilogramme de terre 2e quinzaine après l'ensemencement.
	mg	mg
18 février 1910	40	129
du 18 février au 3 mars	249	236
du 3 mars au 18 mars	294	381
du 18 mars au 2 avril	333	416
du 2 avril au 18 avril	191	454
du 18 avril au 2 mai	141	125
du 2 mai au 17 mai	»	58

Quoique ces résultats fassent déjà penser qu'il y a une action marquée de l'époque à laquelle on prélève la semence, il nous a semblé qu'une série nouvelle d'études s'imposait et nous avons cherché à éliminer toutes les causes d'erreurs qui pouvaient se produire.

1° La terre servant de semence était conservée dans une glacière à une température voisine de +2°C.; restant ainsi en un état hivernal, aucun changement biologique ne pouvait donc s'y effectuer;

2° La quantité de matière nitrifiable, le sulfate d'ammoniaque, était maintenue constante dans chaque lot de terre ensemencée;

3° La température était identique dans toute la série des opérations;

4° Le taux d'humidité était maintenu uniforme.

Cette nouvelle expérience a été conduite de la façon suivante:

Un lot homogène de terre fine tamisée a été stérilisé à l'autoclave à 100°C., un lot de terreau a été stérilisé de même; puis on a incorporé à la terre du sulfate d'ammoniaque à la dose de 2g par kilogramme; au terreau, le même sel à la dose de 3g par kilogramme. On a rempli, avec la terre ainsi préparée, 8 pots contenant chacun 4kg

de terre et 8 pots contenant chacun 3^{kg} de terreau. Chaque pot a été couvert d'un disque de verre et abandonné dans un sous-sol à l'abri des poussières jusqu'à l'époque de l'ensemencement.

De 15 jours en 15 jours, on ensemençait un pot de terre et un pot de terreau avec 80^{g} de la terre placée dès l'origine dans une glacière et, avant de mettre le pot ensemencé à l'étuve à 26°C., on prélevait un échantillon de la terre et du terreau, destiné à indiquer, d'une part, la teneur originelle de l'échantillon en azote nitrique, et, d'autre part, à constater que la terre ou le terreau du pot considéré ne s'étaient pas ensemencés spontanément pendant la période d'attente. En fait, dans aucun des pots de terre ou de terreau stérilisés, la teneur en azote nitrique n'a varié du 14 février, époque du premier ensemencement, au 23 mai, époque du dernier ensemencement. Ni la terre ni le terreau ne se sont ensemencés spontanément en ferments nitriques pendant cet intervalle de temps.

15 jours après l'ensemencement, et de 15 jours en 15 jours dans la suite, on prélevait un échantillon dans chacun des pots placés à l'étuve, on y dosait le sulfate d'ammoniaque restant, afin d'en maintenir la concentration constante et l'on y déterminait la quantité d'azote nitrifié.

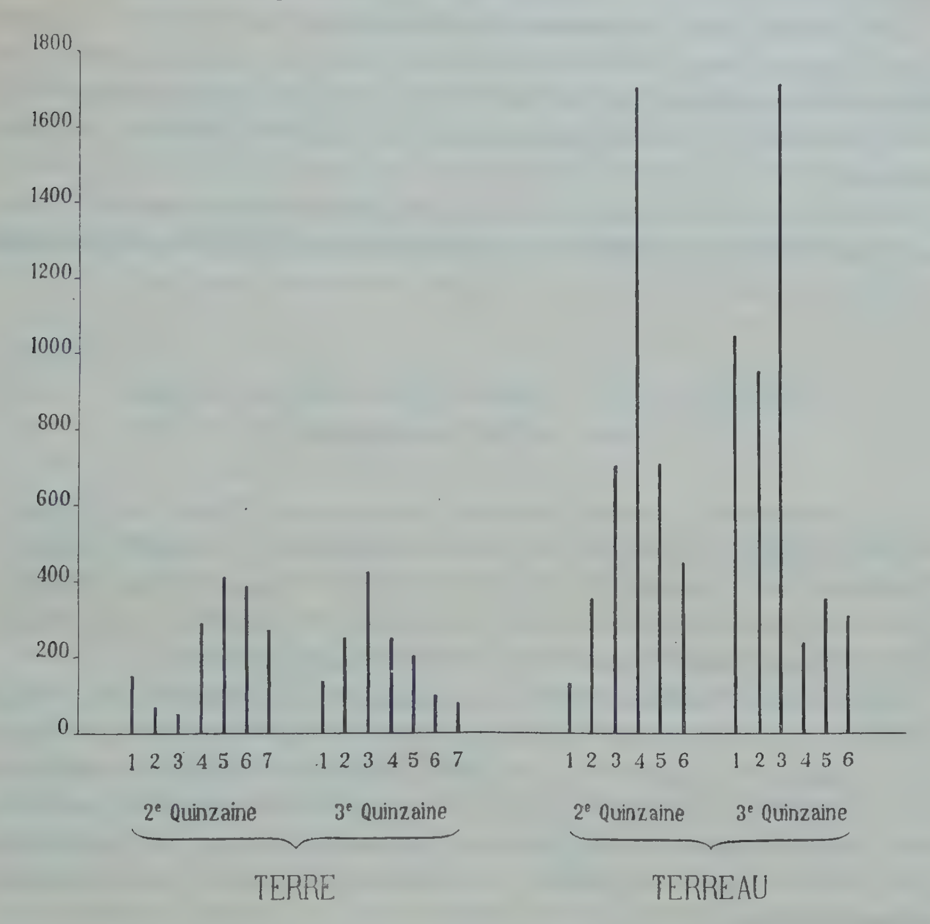
Les résultats obtenus comprennent toute la période entre le 14 février et le 18 juillet 1911, englobant par suite toute la série des faits culturaux dont nous avons parlé au début.

Le Tableau ci-dessous représente la quantité d'azote nitrique en milligrammes formée par kilogramme de terre, au cours des quinzaines successives adoptées pour le prélèvement des échantillons.

Quantité d'azote nitrifié dans la quinzaine, en milligr. par kilogr. de terre séchée a 100°.

Lot prélevé après chaque quinzaine qui suit la date d'ensemencement.	Date de l'ensemencement. 14 février. Pot 1.	28 février. Pot 2.	14 mars. Pot 3.	28 mars. Pot 4.	11 avril. Pot 5.	25 avril. Pot 6.	9 mai. Pot 7.	23 mai. Pot 8.
				Terre.				
1re quinzaine...	20	19	43	9	20	49	118	104
2e quinzaine...	144	64	50	291	406	388	265	253
3e quinzaine...	128	251	420	243	196	92	179	325
4e quinzaine...	193	325	143	118	37	148	165	39
5e quinzaine...	241	138	151	10	17	258	19	»
				Terreau.				
1re quinzaine...	158	74	43	41	121	84	174	266
2e quinzaine...	129	355	707	1704	701	454	270	1019
3e quinzaine...	1052	959	1820	234	353	315	1242	937
4e quinzaine...	1223	1315	418	639	140	924	750	838
5e quinzaine...	912	704	892	14	350	413	500	»

Le graphique ci-dessous montre les intensités de nitrification aux diverses époques. On a représenté pour la terre et le terreau la quantité d'azote nitrifié pendant la deuxième et la troisième quinzaines qui ont suivi la date d'ensemencement. Cette quantité a été portée en ordonnée et exprimée en azote nitrique par kilogramme de terre sèche.



Les nombres successifs inscrits en abscisses représentent les numéros des pots dont les dates d'ensemencement sont fournies par le Tableau. Ils représentent les 7 premiers pots pour la terre et les 6 premiers pots pour le terreau.

Ces résultats confirment et accentuent ceux de la première année d'expériences. Il ressort, en effet, très nettement, de ces diverses données, qu'il existe un maximum d'action, une activité de multiplication ou de fonctionnement plus grande des ferments à une époque correspondant au réveil de

la terre, c'est-à-dire entre le 28 mars et le 25 avril, sous le climat de Paris.

En dehors de toute action possible de la température, celle-ci ayant été maintenue constante, tant pour la terre servant de semence, qui était restée au voisinage de 0°, que pour les terres ensemencées, qui étaient maintenues à 26°.

C'est surtout dans le terreau que cette activité est devenue manifeste. Après l'intensité maxima de la nitrification, il y a de nouveau un ralentissement notable persistant pendant un certain temps, et si l'on constate ensuite un relèvement, il n'a atteint dans aucun cas celui de la période d'activité maxima.

Le fait d'une nitrification plus abondante, à un moment donné de l'année, nous semble être hors de doute par les résultats qui précèdent et coïncident avec l'époque du réveil de la terre, qui se trouve ainsi expliqué.

PARASITOLOGIE. — *Sur la teigne des Pommes de terre.* Note de M. Léon Labbé.

Une émotion très vive s'est produite dans certains milieux du Parlement et dans le public, à la suite de la Communication faite, le lundi 8 janvier, à l'Académie des Sciences, par notre confrère M. Bouvier, d'un travail de M. Picard, professeur à l'École d'Agriculture de Montpellier, au sujet de ce qu'on a désigné sous le nom de *teigne* de la Pomme de terre.

Ici même on s'est demandé s'il n'était pas urgent de solliciter l'intervention du Ministre de l'Agriculture et notre confrère M. de Freycinet et moi avons pris l'engagement d'appeler sur ce point l'attention du ministre compétent.

Or il résulte de l'enquête que j'ai faite au nom de M. Freycinet et au mien, qu'au Ministère de l'Agriculture on était au courant de la question et qu'on était en train de prendre les mesures nécessaires pour combattre ce nouveau fléau.

C'est d'ailleurs au titre d'Inspecteur des Services phyto-pathologiques que M. Picard avait été chargé par le Ministre de l'Agriculture de l'étude dont les résultats scientifiques ont fait l'objet de la Note présentée par M. Bouvier.

D'après les renseignements les plus précis, dans très peu de jours, un modèle d'arrêté, rélatif aux procédés à employer pour la destruction du parasite dont il s'agit, sera envoyé aux préfets du littoral méditerranéen. Ces fonctionnaires seront invités à prendre d'urgence les mesures nécessaires.

Il paraît probable qu'on n'a guère à craindre le développement du parasite en dehors des régions chaudes du midi de la France.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Le volcan de la Réunion.* Note de M. A. Lacroix.

L'île de la Réunion est de nature exclusivement volcanique, mais l'activité éruptive y est actuellement localisée en un point de sa partie orientale, au Piton de la Fournaise; celui-ci est un volcan imposant, puisque certaines de ses coulées récentes atteignent une longueur de 10^{km}. Il n'est cependant que le témoin affaibli d'une activité qui a été bien plus importante dans le passé.

Le Piton de la Fournaise se trouve au milieu d'une grande caldeira égueulée du côté de l'Est, qui est entaillée dans un cône en ruine, édifié lui-même dans une caldeira plus ancienne et beaucoup plus vaste; cette dernière résulte de la destruction partielle d'une montagne volcanique encore plus considérable; elle est soudée par la Plaine des Cafres au massif du Piton des Neiges.

Les falaises à pic des Remparts des Sables et de Bellecombe montrent des coupes magnifiques de ces deux cônes démantelés, de ces deux Somma emboîtées, dont la Plaine des Sables et l'Enclos Fouqué [1] constituent les Atrio. Ces cônes possèdent la même structure, résultant de la succession de coulées basaltiques, séparées par des lits scoriacés, coulées se déversant à l'extérieur et dont les plus récentes supportent de petits cônes de scories à cratère, dus à des éruptions latérales.

Cette structure est aussi celle du Piton de la Fournaise, qui se terminait jusqu'en 1766 par un cratère unique, le cratère Bory, aujourd'hui éteint, mais en parfait état de conservation; à cette époque, s'est élevée, sur le flanc oriental de ce cratère, une éminence de lave, terminée par une petite bouche; en 1791, une grande éruption a ouvert à l'Est de ce Mamelon central le cratère Dolomieu, qui est resté le cratère actif. Depuis lors, le Mamelon

(1) Les premiers explorateurs du volcan ont donné aux principaux accidents topographiques des noms de géologues. Suivant leur exemple, je désignerai par le nom de mon regretté maître, Fouqué, auquel la vulcanologie doit tant, le vaste enclos semi-circulaire entourant le Piton de la Fournaise, et par celui de M. Ch. Vélain, qui a publié autrefois un intéressant travail sur la géologie de la Réunion, l'enclos plus petit dont il sera question plus loin.

central a disparu (par affaissement ou projection) et, à sa place, se trouve aujourd'hui une petite caldeira consistant en un enclos semi-circulaire, que je désignerai sous le nom d'Enclos Vélain; il joue par rapport au mamelon surbaissé de lave, terminé par le cratère actif, le même rôle que l'Enclos Fouqué vis-à-vis du Piton de la Fournaise tout entier.

On voit donc que, dans la suite des siècles, le centre éruptif s'est constamment déplacé vers l'Est, en même temps que les appareils édifiés diminuaient d'ampleur.

Tant que l'activité a été localisée dans le cratère Bory, les courants de lave se sont déversés dans toutes les directions, dans l'Enclos Fouqué, où ils n'étaient arrêtés que par les falaises du Rempart de Bellecombe, dans la région de l'Est où, profitant de la brèche de 7^{km} de large, ouverte dans la caldeira, ils descendaient à la mer le long des Grandes Pentes, pour constituer le Grand Brulé. Dans cette direction, leur domaine est resté limité par les hauts remparts du Bois Blanc et du Tremblet, prolongement vers la mer de la brèche de la caldeira. Depuis que fonctionne le cratère actuel, c'est surtout vers l'Est que les laves s'épanchent, mais depuis quelques années, elles se déversent principalement sur les flancs Nord et Nord-Est du volcan, descendant en cascades dans la Plaine des Osmondes, pour prendre ensuite la direction de l'Est et atteindre le Grand Brulé; lors de la dernière éruption, en 1910, l'épanchement s'est produit vers le Sud.

La caractéristique de ce volcan réside dans la grande fluidité du magma épanché, ce qui entraîne l'extrême réduction des phénomènes explosifs (¹). C'est afin d'étudier toutes les conséquences de cette propriété que j'ai entrepris récemment une exploration géologique de la Réunion; aussi, au lieu d'aborder le volcan, comme l'ont fait la plupart de ceux qui m'ont précédé, par la région ancienne, par l'Ouest, en franchissant les deux Somma pour arriver ensuite au Piton de la Fournaise, me suis-je proposé d'atteindre son sommet par le côté de la mer, en remontant les coulées (²) depuis leur extrémité jusqu'à leur origine. Je suis revenu par le sentier

(¹) Cependant, dans les récits des anciennes éruptions, il est facile de reconnaître la trace de quelques paroxysmes vulcaniens; tel est le cas de l'éruption du 19 mars 1860 racontée par Maillard.

(²) Cette traversée du volcan nous a demandé une semaine. Elle présente de grandes difficultés, tenant moins à des obstacles topographiques, qu'à la nécessité de gravir 2625^{m} sur des scories aiguës et coupantes, souvent roulantes, auxquelles ne résiste aucune chaussure, qu'à l'absence d'eau et enfin qu'à la difficulté de recruter et surtout de conserver le personnel nécessaire. Je n'ai pu surmonter cette dernière difficulté que

classique après avoir effectué la traversée totale du volcan de l'Est à l'Ouest.

Le Piton de la Fournaise est presque chaque année le siège d'éruptions que séparent des périodes de repos complet. J'ai eu la malchance de me trouver à la Réunion pendant une de ces dernières. Ces éruptions sont souvent terminales, la lave se déversant directement du cratère, mais il se produit aussi des éruptions latérales par ouverture de fentes dans les flancs de la montagne : les derniers paroxysmes ont été surtout de ce genre, qui n'exclut pas d'ailleurs des épanchements de moindre importance par le cratère central. L'altitude de ces fentes est très variable ; les unes, en effet, se trouvent près du sommet, tandis que les autres sont plus ou moins basses [par l'une de celles de la Plaine des Osmondes (1400^m)] (¹).

Le cratère. — Le cratère est en état de perpétuel changement, ce qui s'explique aisément par les épanchements terminaux de lave, dont il est le siège. Chacun des anciens explorateurs en a donné une description différente. Voici en effet les indications qui leur sont dues :

	Diamètre.	Profondeur.	
	m	m	
1791-1801 (oct.)	200 env.	40 env.	Berth et Bory Saint-Vincent.
1801 (20 nov.).	390 »	quelques mètres	Bory Saint-Vincent.
1851..........	150 »	300 env.	Maillard.
1874..........	400 »	150 »	Vélain.
1889 (sept.)...	150 »	200 »	Hermann.
1890..........	200 »	25 »	»

Le 28 octobre dernier, nous avons trouvé le sommet du volcan dans un tout autre état ; il était constitué par un petit plateau, sur le bord Nord-Est duquel se présentait un bombement plus élevé de 2^m ou 3^m et couvert d'une lave cordée, très bulleuse, très fragile, creusée de nombreux tunnels

---

grâce au concours dévoué d'un jeune colon, M. L. Leroux, qui a organisé d'une façon parfaite notre expédition, l'a dirigée avec une autorité suffisante pour éviter toute défection parmi nos 22 porteurs et a ainsi assuré le transport intégral de ma pesante collection de roches. Nous avons été en outre accompagnés, Mme Lacroix et moi, par le capitaine Déroche.

(¹) Il en est de plus basses encore, mais en dehors des remparts, elles résultent d'éruptions excentriques, qui ont déversé des laves jusque dans la mer : elles se sont produites près de Sainte-Rose (1745), près du Tremblet (1774), à la pointe de la Table (1778), aux Citrons-Galets (1800).

s'effondrant sous les pas. Partant de cette portion plus élevée, des courants de lave se dirigeaient dans toutes les directions, recouvrant presque entièrement le plateau et se déversant sur toutes ses pentes extérieures. Dans cette partie Nord-Est, se trouvait une cavité ([1]) d'une quarantaine de mètres de diamètre et de quelques mètres de profondeur, formée sans aucun doute par l'affaissement d'une portion de la lave récente. Nous étions là sur l'emplacement de l'ancien cratère, entièrement comblé par les produits de la dernière éruption terminale, qui s'est clôturée par un épanchement de lave, sans phénomènes explosifs, puisqu'aucun produit de projection ne s'apercevait à la surface de cette coulée semblant consolidée de la veille.

Cette disparition du cratère est un stade de l'évolution du volcan qui n'est probablement pas nouveau, mais qui n'a pas encore été signalé; il sera intéressant de suivre de près la prochaine éruption pour voir si le cratère se rouvrira par projection, ou par fusion de cette nouvelle calotte de lave sous l'influence du magma en voie d'ascension, ou bien s'il ne s'ouvrira pas une nouvelle bouche; dans ce cas, les enseignements de l'histoire passée du volcan rendent vraisemblable qu'elle se produira sur les pentes orientales du mamelon terminal (peut-être dans la direction de la fente de 1889, au-dessus du cône de la Selle).

Les fentes. — La position des fentes, par rapport à la topographie du volcan, entraîne des particularités qui méritent d'être étudiées. Le type le plus fréquent consiste en fissures ouvertes de haut en bas, suivant la direction de plus grande pente. Lorsque l'activité explosive, toujours faible d'ailleurs, s'est localisée sur des points particuliers des fissures, il en résulte de petits cônes de scories, très réguliers, alignés et généralement peu élevés, si on les compare à ceux édifiés par les éruptions de l'Etna; les cônes de la vallée des Osmondes et de son voisinage ont leur fond rempli par une nappe horizontale de lave continue à grandes ondes. Dans d'autres cas, toute la fente a fonctionné, avec toutefois çà et là des points d'activité maximum; quand on l'examine par le travers, on a l'illusion d'une série de cônes de scories réguliers, accolés les uns aux autres, mais si l'on se

([1]) Sur les parois de cette cavité, se voyaient quelques sublimations jaunes (probablement chlorures ferrugineux), que la fragilité des bords ne m'a pas permis d'atteindre; aucune fumerolle n'y était visible, mais des petits tunnels de lave voisins s'élevait une faible quantité de vapeur d'eau légèrement acide, se condensant abondamment sur les objets froids mis à son contact. Je n'y ai vu aucun produit de sublimation, mais seulement quelques croûtes blanches d'opale.

des laves superficielles ; on y trouve tous les passages entre les longs fils uniformes (cheveux de Pelé), les petites larmes et les gouttelettes de verre à formes très variées. Les productions filiformes sont parfois, dans les grandes éruptions, emportées par le vent fort loin du volcan.

Coulées. — Les coulées présentent les deux types structurels habituels aux roches basiques : le scoriacé, à surface incohérente (gratons), caractéristique des courants à marche très rapide, et le type à surface continue, avec ses innombrables variétés morphologiques (laves cordées, etc.). La surface de ces dernières est toujours constituée par une mince zone vitreuse, qui, sous l'influence du refroidissement et plus tard de l'insolation, s'écaille en lames minces, coupantes, irisées.

Ces coulées de lave continue permettent de suivre tous les détails de la morphologie et de la production de tunnels par consolidation rapide de la surface, alors que la partie centrale reste assez fluide pour s'écouler rapidement à l'extérieur. J'aurai prochainement l'occasion de discuter les particularités minéralogiques liées à ce phénomène.

De la voûte de ces tunnels, pendent des stalactites de lave, à formes souvent étranges ; le plancher de la cavité est constitué par un courant de lave cordée, alors que sur ses parois sont souvent symétriquement disposées des banquettes, témoins des changements de niveau successifs de la matière en fusion. Quand l'accroissement des stalactites a continué après l'arrêt du courant de lave, les gouttes visqueuses, qui en tombaient, se sont empilées pour produire des stalagmites d'une beauté de forme exceptionnelle.

La surface de ces coulées supporte fréquemment des grottes et de petits cônes, formés par le soulèvement local de la croûte consolidée d'un tunnel sous l'action d'un afflux nouveau de magma. Tantôt la lave fondue a simplement rempli les fissures de la croûte fendillée, tantôt elle s'est épanchée sous forme de minuscules coulées cordées. Ces faits sont connus depuis longtemps, mais je les rappelle parce que j'aurai l'occasion de montrer ultérieurement que les laves ainsi consolidées à la surface, dans ces conditions très spéciales, possèdent d'ordinaire une structure différente de celle de la roche qu'elles traversent.

En présentant à l'Académie un Opuscule qui vient d'être publié en l'honneur de son Cinquantenaire scientifique, M. **A. Gautier** s'exprime ainsi :

J'ai le plaisir de présenter à l'Académie une petite brochure ayant pour titre *Cinquantenaire scientifique de M. Armand Gautier*. On y trouvera l'ensemble des discours qui ont été prononcés le 26 novembre dernier, dans la belle salle du Conseil de la Faculté de Médecine, par mes collègues, mes confrères et mes élèves, à l'occasion de mes cinquante années de services universitaires, et pour fêter un enseignement et des travaux poursuivis durant plus d'un demi-siècle. J'y ai joint la réponse que j'ai faite aux très honorables amis qui ont bien voulu célébrer ce Jubilé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation catalytique des éthers-sels des acides forméniques à partir des éthers formiques.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **A. Mailhe.**

Dans une Note récente [1], nous avons établi que divers oxydes catalyseurs tels que l'oxyde titanique, l'oxyde de thorium, dédoublent très facilement les éthers-sels de l'acide formique. Cette destruction est déjà très importante pour des températures comprises entre 250° et 300°, tandis que les éthers-sels des autres acides forméniques ne sont dédoublés par les mêmes catalyseurs qu'à des températures plus hautes et conservent généralement au-dessous de 300° une stabilité à peu près complète.

Lorsque la température est suffisante pour les détruire tous, les éthers formiques sont dédoublés bien plus vite que ceux des autres acides. En outre, nous avons vu que la réaction principale de dédoublement des éthers formiques consiste dans le retour à l'alcool :

$$H.CO^2R = CO + ROH.$$

Par suite, on devait prévoir que, si cette scission est accomplie au-dessous de 300° en présence des vapeurs d'un autre acide forménique, l'alcool engendré devra, sous l'influence du catalyseur, se combiner de suite avec l'acide pour donner l'éther-sel correspondant, qui est lui-même encore indécomposé à cette température. Nous savons en effet que l'oxyde de thorium et encore mieux l'oxyde titanique sont des catalyseurs très actifs

(1) Paul Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 49.

d'éthérification, pour les acides forméniques opposés aux divers alcools [1].

Pour vérifier ces prévisions, nous avons dirigé sur une traînée d'*oxyde titanique*, maintenue vers 250°, les vapeurs d'un mélange à peu près équimoléculaire d'*acide isobutyrique* et de *formiate de méthyle*. On observe un dégagement d'oxyde de carbone pur, et le liquide condensé contient, à côté d'acide isobutyrique non transformé et de méthanol issu de la destruction de l'éther, environ $\frac{1}{5}$ d'*isobutyrate de méthyle* (bouillant à 92°) et aussi une dose assez importante d'*aldéhyde isobutyrique* (bouillant à 63°). Il n'y a eu aucune formation appréciable de l'*isobutyrone*, qui proviendrait du dédoublement spécial de l'acide.

Une réaction semblable a lieu quand on fait agir sur l'oxyde titanique, vers 250°, molécules égales d'*acide isobutyrique* et de *formiate d'isoamyle;* on obtient un rendement assez élevé en *isobutyrate d'isoamyle* (bouillant à 168°), qui est accompagné d'alcool isoamylique et d'*aldéhyde isobutyrique :* il n'y a pas eu production de l'acétone symétrique.

L'*oxyde de thorium* se prête à des réactions de même nature, mais son emploi exige des températures un peu plus hautes, supérieures à 300°, et la conséquence est la formation de doses plus ou moins grandes d'acétone issue de l'action particulière que la thorine exerce sur l'acide.

Avec un mélange équimoléculaire d'*acide isovalérique* (qui bout à 176°) et de *formiate de méthyle*, on obtient sur la thorine à 300°-330° un dégagement régulier d'oxyde de carbone contenant de l'anhydride carbonique. Le liquide condensé renferme, à côté d'une portion d'acide non transformé et de méthanol, environ $\frac{2}{5}$ (en volumes) d'*isovalérate de méthyle* (bouillant à 116°) et $\frac{1}{6}$ d'*aldéhyde isovalérique* (bouillant à 92°) : la proportion de cétone est tout à fait négligeable.

En opérant sur le même mélange à température plus haute, vers 370°, la dose d'anhydride carbonique s'accroît dans le gaz dégagé, par suite d'une production nette d'isovalérone (qui bout à 165°). Le produit condensé ne contient plus d'acide isovalérique, mais renferme environ 50 pour 100 d'isovalérate de méthyle, 10 pour 100 d'isovalérone et un mélange de méthanol avec environ 15 pour 100 d'aldéhyde isovalérique.

Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus sur l'oxyde de thorium en opposant respectivement l'*acide isobutyrique* ou l'*acide caproïque* au *formiate de méthyle*, l'*acide isovalérique* au *formiate d'isoamyle*.

---

(1) Paul Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 494.

Ces diverses observations confirment le déplacement effectif de l'acide formique dans ses éthers par les autres acides forméniques ; mais elles indiquent aussi dans tous les cas la production de doses importantes d'*aldéhyde*, issue de l'acide forménique qui est opposé à l'éther formique ; la cause semble devoir être attribuée à une véritable réduction exercée sur l'acide par l'acide formique déplacé.

Nous avons été ainsi amenés à essayer de réaliser directement cette réduction des acides par l'acide formique en présence des oxydes catalyseurs, ainsi que nous aurons l'honneur de l'exposer à l'Académie dans une prochaine Communication.

NOMINATIONS.

Sir **Archibald Geikie**, Président de la Société Royale de Londres, invite l'Académie à se faire représenter par l'un de ses Membres à la célébration du deux-cent-cinquantième anniversaire de la fondation de la Société, qui aura lieu les 16, 17 et 18 juillet 1912.

L'Académie délègue son Président, M. *G. Lippmann*, pour la représenter.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° Langley *Memoir on mechanical flight*, par S. P. Langley et Ch. M. Manly.

2° D. O. Mills *expedition Cerro san Cristobal, Santiago, Chile, from its organization in December* 1900 *to March* 1906.

3° Duc d'Orléans. *Campagne antarctique de* 1907 : *Annélides polychètes*, par Pierre Fauvel, et *Crustacés malacostracés*, par le Dr Louis Stappers.

4° Le fascicule 8 et dernier du Tome I de la *Flore générale de l'Indo-Chine*, publiée sous la direction de M. H. Lecomte. (Présenté par M. Mangin.)

5° *Recueil de problèmes d'Électricité*, par H. Pécheux. (Présenté par M. J. Violle.)

6° Quatre brochures de M. le Dr Julius Schuster, de Munich, intitulées : *Ueber Goepperts Raumeria im Zwinger zu Dresden. — Bemerkungen über Podozamites. —* I. *Osmundites von Sierra Villa Rica in Paraguay;* II. *Paleozäne Rebe von der Greifswalder Oie;* III. *Xylopsaronius, der erste Farn mit secundärem Holz? — Zur Kenntniss der Bakterienfäule der Kartoffel.* (Présenté par M. Zeiller.)

M. de Schokalsky adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

ASTRONOMIE. — *Sur un régulateur thermique de précision.* Note de M. **Ernest Esclangon**, présentée par M. Paul Appell.

Le principe des régulateurs à *équilibre indifférent sous le régime normal et instable par rapport aux écarts infiniment petits à ce régime* est en réalité le seul mode de régulation qui fournisse une solution parfaite et complète de la régulation des phénomènes dépendant de plus d'une variable (1). Lui seul fournit, au moyen d'un appareil unique, une élimination *simultanée* de l'ensemble de ces variables.

Guidé par ces vues théoriques, j'ai été conduit, en ce qui concerne la régulation thermique, à l'appareil suivant, que j'ai fait réaliser et que j'ai expérimenté.

Aux extrémités du fléau d'une balance (*fig.* 1) sont suspendues deux cuvettes de même ouverture contenant du mercure. Les arêtes des deux couteaux soutenant les cuvettes sont dans un même plan avec l'arête du couteau autour de laquelle oscille le fléau.

Dans les cuvettes plongent deux tubes *fixes*, fermés par le haut, de mêmes diamètres mais de hauteurs différentes, ABN, A'B'N'. La partie AB du premier tube est métallique pour faciliter les échanges de température; seule elle est placée dans l'étuve à

(1) E. Esclangon, *Sur la régulation des phénomènes : Statique de la régulation* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1911).

régler, le reste de l'appareil pouvant être à l'extérieur. Ce tube contient en AM une *vapeur saturante* et un petit excès de liquide en M; le mercure en occupe la portion

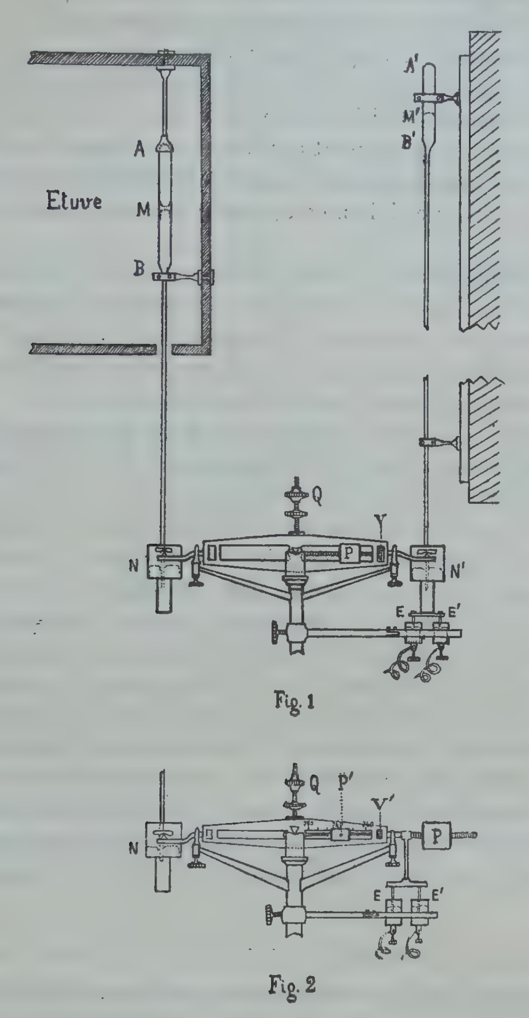


Fig. 1

Fig. 2

restante MN (¹). Le tube A′B′N′ est un tube barométrique, et le vide existe en A′M′. Les portions BN, B′N′ des deux tubes peuvent être courbes et affecter, pour la com-

(1) La tension de la vapeur du liquide employé doit être, à la température qu'on désire obtenir, inférieure à la pression atmosphérique, à moins que la cuvette N soit aussi dans l'étuve et que la portion large AB du premier tube se prolonge jusque dans cette cuvette. Pour des températures comprises entre 25° et 45°, on peut employer l'acétone; entre 15° et 30°, le bromure d'éthyle ou l'éther; entre 55° et 70°, la benzine; au-dessus de 100°, l'essence de térébenthine.

modité de l'installation, des formes quelconques; seules les parties correspondantes AB, A'B' et les parties plongeantes en N, N' doivent être verticales.

Des considérations hydrostatiques simples montrent que : 1° le tube AB étant à une température déterminée θ, l'équilibre, une fois obtenu, se maintient *quelle que soit la pression atmosphérique;* 2° si l'on néglige l'épaisseur des tubes plongeurs en N, N' (et non leur diamètre) et si le centre de gravité du fléau est dans le plan des arêtes des trois couteaux, le fléau peut osciller et se déplacer sans perte d'équilibre. En réalité, à cause de l'épaisseur des tubes et par suite de la variation de poussée du mercure, il n'en est ainsi que si l'on compense cette variation (¹) par l'addition d'un poids Q au fléau.

Si maintenant la température θ vient à changer d'une quantité aussi petite que l'on voudra ε, l'équilibre est rompu et le fléau basculerait complètement dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de ε. Il suffit alors de relier les mouvements du fléau à l'appareil chauffant, de manière à augmenter la chauffe quand le fléau penche à droite et inversement, pour avoir réalisé la régulation.

Un poids mobile P, mû par la vis V, permet de faire varier la température de réglage θ; à chaque position du poids P correspond ainsi un régime θ qui s'établit *automatiquement* avec la plus grande rapidité.

Pour assujettir l'appareil chauffant aux mouvements du fléau, j'ai eu recours au contact électrique E, E' qui donne une liaison discontinue, il est vrai, mais très largement suffisante (²). Ce contact commande un clapet à gaz, si le chauffage est obtenu par le gaz, ou bien livre directement passage au courant chauffant, si le chauffage est électrique, sans qu'il soit nécessaire de faire usage d'un relais.

Si l'on supprimait le tube barométrique A'B'N' et la cuvette correspondante (*fig.* 2), la température θ resterait alors faiblement dépendante de la pression atmosphérique. Dans ce deuxième modèle de régulateur, un peu moins encombrant que le premier, la compensation des variations barométriques n'est plus automatique, mais elle est obtenue par la vis V commandant un poids curseur P', mobile en regard d'une division uniforme et fixe indiquant les pressions barométriques correspondantes (³). Le poids P, qui remplace la cuvette, est lui-même mobile et sert à faire varier la température du régime désiré.

(¹) La compensation n'est pas absolument rigoureuse, la différence est de l'ordre de $\sin\varphi(1-\cos\varphi)$ (φ désignant l'inclinaison du fléau), elle est donc entièrement négligeable.

(²) Les contacts sont obtenus par deux tiges cylindriques de 2^{mm} à 3^{mm} de diamètre, plongeant constamment dans deux godets de mercure, l'une des tiges se terminant inférieurement par une partie isolante de même diamètre. De cette manière, il n'y a pas de variation brusque de poussée et la poussée qui s'exerce sur ces deux tiges est également compensée par le poids Q.

(³) La compensation ne dépend, en effet, ni de la température de régime θ, ni du liquide volatil employé en M, mais seulement des variations de la pression barométrique.

Les résultats fournis par ces régulateurs sont extrêmement remarquables. La régulation est très facilement obtenue à quelques *centièmes de degré*, au moins dans la portion de l'étuve qui avoisine le tube AB. La balance qui entre dans la composition de ces appareils n'est nullement une balance de précision. Avec un tube AB de 15^{mm} de diamètre, *la sensibilité à un gramme* est suffisante.

On peut faire enfin la remarque que le même appareil, abstraction faite de sa liaison avec un appareil chauffant, pourrait servir de thermomètre, et avec quelques modifications être utilisé comme enregistreur de températures.

ASTRONOMIE. — *Résultats des observations faites pour la détermination, par la Télégraphie sans fil, de la différence de longitude entre Paris et Bizerte, obtenus par MM. Noirel et Bellot.* Note [1] de M. **Bourgeois**, présentée par M. B. Baillaud.

La détermination de différence de longitude a été exécutée simultanément par deux groupes indépendants d'observateurs, l'un appartenant à l'Observatoire de Paris (MM. Tsatsopoulos et Lancelin), l'autre au Service géographique de l'Armée (MM. les capitaines Noirel et Bellot). Les officiers opérateurs devant employer, pour la détermination de l'heure locale, l'astrolabe à prisme, on avait l'occasion de comparer d'une façon directe les résultats donnés par cet instrument, avec ceux fournis par l'instrument des passages très perfectionné utilisé par les astronomes. Les opérateurs de l'Observatoire et ceux du Service géographique utilisaient les mêmes pendules à Paris et à Bizerte.

Les observations faites à l'astrolabe étaient enregistrées au top sur un chronographe et les échanges encadrés par deux séries de 70 à 80 étoiles horaires, c'est-à-dire d'étoiles dont l'azimut, à la hauteur 60°, ne s'écarte pas de plus de 40° du premier vertical.

On a employé, pour l'échange radiotélégraphique des signaux, la méthode utilisée par les astronomes de l'Observatoire, et décrite dans la Note de M. Renan, présentée par M. Baillaud à la séance de l'Académie du 11 décembre 1911.

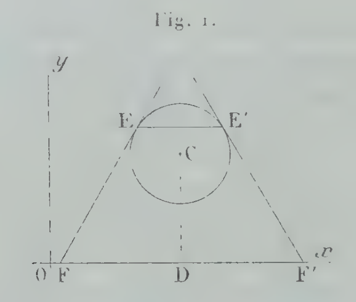
La latitude des piliers de station à l'Observatoire de Paris étant parfai-

(1) Présentée dans la séance du 15 janvier 1912.

tement connue, et celle du pilier de station à Bizerte ayant été déterminée avec précision par une opération spéciale, on s'est affranchi, dans la détermination de l'heure locale par les hauteurs égales d'étoiles, de l'observation des circumméridiennes. A cet effet, on a employé une méthode basée sur ce qu'on a appelé l'observation d'étoiles horaires couplées, c'est-à-dire d'étoiles dont les azimuts ont une somme très voisine de 360°; ces étoiles ont des points de rencontre, avec le cercle de hauteur de 30°, très sensiblement symétriques par rapport au méridien.

On calcule les heures de passage au moyen d'une Table des angles horaires préparée avec des valeurs approchées de la colatitude et du rayon du cercle de hauteur (rayon où interviennent l'angle du prisme et la réfraction atmosphérique). La moyenne des

Fig. 1.



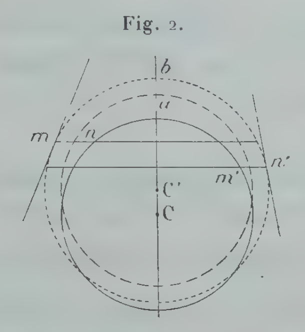
heures pour deux étoiles couplées est indépendante des erreurs commises sur les deux arguments. Traçons, en effet, les axes rectangulaires habituels (*fig.* 1) sur le plan tangent à la sphère au point approché et soient EF, E'F' les droites de hauteur de deux étoiles couplées E et E', construites avec des éléments entachés d'incertitude. La moyenne des abscisses $\frac{OF + OF'}{2}$, qu'on calcule avec la Table des angles horaires, est égale à l'abscisse OD du centre C du cercle d'erreur, abscisse qui représente la correction de pendule.

Dans les limites de précision du $\frac{1}{100}$ de seconde, on constate qu'aux latitudes de Paris et de Bizerte la tolérance du couplage peut aller jusqu'à 40 minutes pour une variation du rayon du cercle de hauteur (ou du cercle C) atteignant 10 secondes, ou également pour une incertitude de 5 secondes sur la latitude.

Quand ces deux causes d'erreur se produisent simultanément, les erreurs qui en résultent pour les angles horaires peuvent s'ajouter dans certains cas; comme on le voit sur la figure 2, où l'on a représenté le cercle d'erreur vrai C (en trait plein), ce même cercle C' décalé de l'erreur de colatitude CC' (en trait pointillé) et le cercle admis dans la Table, avec un rayon modifié de la quantité (ab) (en trait ponctué). Pour deux étoiles, dont les droites de hauteur seraient tangentes en m et n', les erreurs d'abscisses sont représentées par les segments mn et $m'n'$, et l'erreur consécutive sur l'abscisse du centre est $\frac{mn - m'n'}{2}$; mais elle change de signe quand

l'étoile *m*, ayant la distance polaire la plus faible, passe de l'Ouest à l'Est, l'étoile *n* faisant l'inverse. Il résulte de cette remarque que, dans une série renfermant un assez grand nombre de couples, les erreurs se neutralisent en grande partie dans la moyenne d'ensemble, et l'erreur résultant de la position du centre C n'atteint pas $0^s,01$.

Fig. 2.



Cette méthode de groupement a été appliquée à Paris et à Bizerte; chaque série comprend une vingtaine de couples, à chacun desquels correspond une valeur de la correction de pendule. L'erreur moyenne de la moyenne d'une série a varié de $0^s,04$ à $0^s,05$.

Dans la première série d'observations, M. Bellot était à Paris et M. Noirel à Bizerte; dans la seconde série, au contraire, M. Noirel était à Paris et M. Bellot à Bizerte.

Les résultats des observations ont été les suivants :

Première série d'observations, moyenne pondérée : $0^h 29^m 52^s,529$ (poids 5);

Deuxième série d'observations, moyenne pondérée : $0^h 29^m 52^s,470$ (poids 3,5).

Les poids adoptés résultent du nombre des étoiles observées.

On peut donc prendre comme valeur définitive :

$$0^h 29^m 52^s,505 \pm 0^s,01.$$

A Paris, le pilier du Service géographique est à $0^s,08$ à l'Ouest, et à Bizerte $0^s,04$ à l'Est de celui de l'Observatoire. La différence de longitude ramenée aux piliers de l'Observatoire est donc de

$$0^h 29^m 52^s,385 \pm 0^s,01$$

qui diffère de $0^s,015$ du résultat trouvé par MM. Lancelin et Tsatsopoulos. La différence d'équation personnelle des observateurs est restée très sensiblement constante et égale en moyenne à $0^s,032$.

La durée de propagation des ondes entre Paris et Bizerte, déduite des

soirées où les signaux ont pu être reçus d'une façon complète, est de $0^s,005$, très sensiblement égale à celle de la lumière.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la valeur asymptotique de la meilleure approximation de* $|x|$. Note de M. **Serge Bernstein**, présentée par M. Émile Picard.

1. Dans un Mémoire qui doit paraître prochainement [1], j'ai donné, en particulier, deux démonstrations du fait que *la meilleure approximation de* $|x|$ *par des polynomes de degré* $2n$ *est, quel que soit* n, *de l'ordre de* $\frac{1}{n}$.

Je me permets de reprendre ici l'une de ces démonstrations pour indiquer des résultats plus précis que j'ai obtenus récemment en poussant un peu plus loin les calculs. Le point essentiel du raisonnement, auquel je fais allusion, avait consisté à construire un polynome $R(x)$ de degré $2n$ qui se confond avec $|x|$ aux points O et $\cos\left(k+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2n}$, racines de l'équation

$$xT(x) = x\cos 2n \arccos x = 0.$$

En formant ensuite la différence $|x| - R(x)$, j'avais remarqué que

$$(1) \qquad |x| - R(x) = \frac{T(x)}{2n}[1 + \varepsilon_n(x)],$$

où $\varepsilon_n(0) = -1$, mais, quel que soit $x > x_0 > 0$, $\varepsilon_n(x)$ tend vers zéro, lorsque n croît indéfiniment. Or, en poussant plus loin les calculs, on reconnaît que $\varepsilon_n(x)$ *tend vers zéro, même lorsque* x *tend également vers zéro, pourvu que* nx *devienne infini.* Ce résultat est une conséquence de la formule

$$(2) \qquad |x| - R(x) = \frac{T(x)}{n} \sum_{k=1,3,5,\ldots}^{\infty} \frac{b}{(b+k)^2} + \frac{\alpha_n T(x)}{n},$$

dans laquelle $b = \frac{2nx}{\pi}$ et où α_n tend *uniformément* vers zéro pour $n = \infty$, quel que soit x; on vérifie, en effet, que le second membre tend vers $\frac{T(x)}{2n}$, pourvu que $b = \frac{2nx}{\pi}$ devienne infini.

---

[1] *Sur l'ordre de la meilleure approximation des fonctions continues* (*Mémoires des Savants étrangers*, publiés par l'Académie de Belgique, 1912).

2. Soit E_{2n} la meilleure approximation de $|x|$ au moyen d'un polynome de degré $2n$ sur le segment $-1, +1$; on tire de la formule (2) que pour n, suffisamment grand, on a

$$(3) \qquad \frac{0,5}{2n} \geqq E_{2n} > \frac{0,3}{2n}.$$

La première des inégalités (3) résulte de ce que le polynome de degré $2n$

$$R(x) + \frac{1}{4n} T(x)$$

réalise effectivement une approximation égale à $\frac{0,5}{2n}$.

La seconde des inégalités (3) se vérifie par l'application d'un théorème [1] de M. de la Vallée Poussin au polynome

$$R(x) + \frac{\pi^2}{48n} T(x) + C,$$

où la constante C peut être choisie de la sorte que tous les $2n+3$ écarts soient supérieurs à $\frac{0,3}{2n}$.

3. J'indiquerai encore quelques propositions qui pourront être utiles pour évaluer E_{2n} avec une approximation aussi grande qu'on voudra.

Si $P(x)$ *est le polynome d'approximation de degré* $2n$ *quelconque de* $|x|$, *l'équation*

$$P(x) - R(x) = 0$$

a une racine et une seule dans chacun des $2n$ *intervalles compris entre* $\cos\frac{k\pi}{2n}$ *et* $\cos\frac{(k+1)\pi}{2n}$.

Il convient d'adopter la définition suivante :

On dira que le polynome $Q(x)$ *représente asymptotiquement le polynome d'approximation* $P(x)$, *si,* E'_{2n} *désignant l'approximation fournie par*

---

(1) *Sur les polynomes d'approximation et la représentation approchée d'un angle* (*Bulletin de l'Académie de Belgique*, 1910).

le polynome $Q(x)$, *le quotient*

$$\frac{E'_{2n} - E_{2n}}{E_{2n}}$$

tend vers zéro avec $\frac{1}{n}$.

Ceci posé on peut démontrer la proposition suivante :

Le polynome d'approximation $P(x)$ *de* $|x|$ *admet un polynome asymptotique* $Q(x)$ *de la forme*

$$Q(x) = R(x) + \left(\frac{1}{2n} - E_{2n}\right) T(x) + \frac{\beta_n(x)}{n}, \tag{4}$$

où $\beta_n(x)$ *tend vers zéro, lorsque* nx^2 *croît indéfiniment.*

En tenant compte de la formule (2) on déduit de là que *le produit* $2n.E_{2n}$ *tend vers une limite parfaitement déterminée*, lorsque n croît indéfiniment.

Le problème qui se pose à présent est de calculer cette limite.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur la régulation progressive des pressions à l'entrée d'une conduite de distribution d'eau, de gaz ou de vapeur.* Note de M. **H. Parenty**, présentée par M. L. Lecornu.

L'orifice convergent divergent qui sert de rhéomètre au compteur de vapeur, décrit dans ma Note du 2 janvier, m'a permis d'établir à l'entrée d'une conduite de distribution un régime de pressions croissantes avec la dépense des divers branchements.

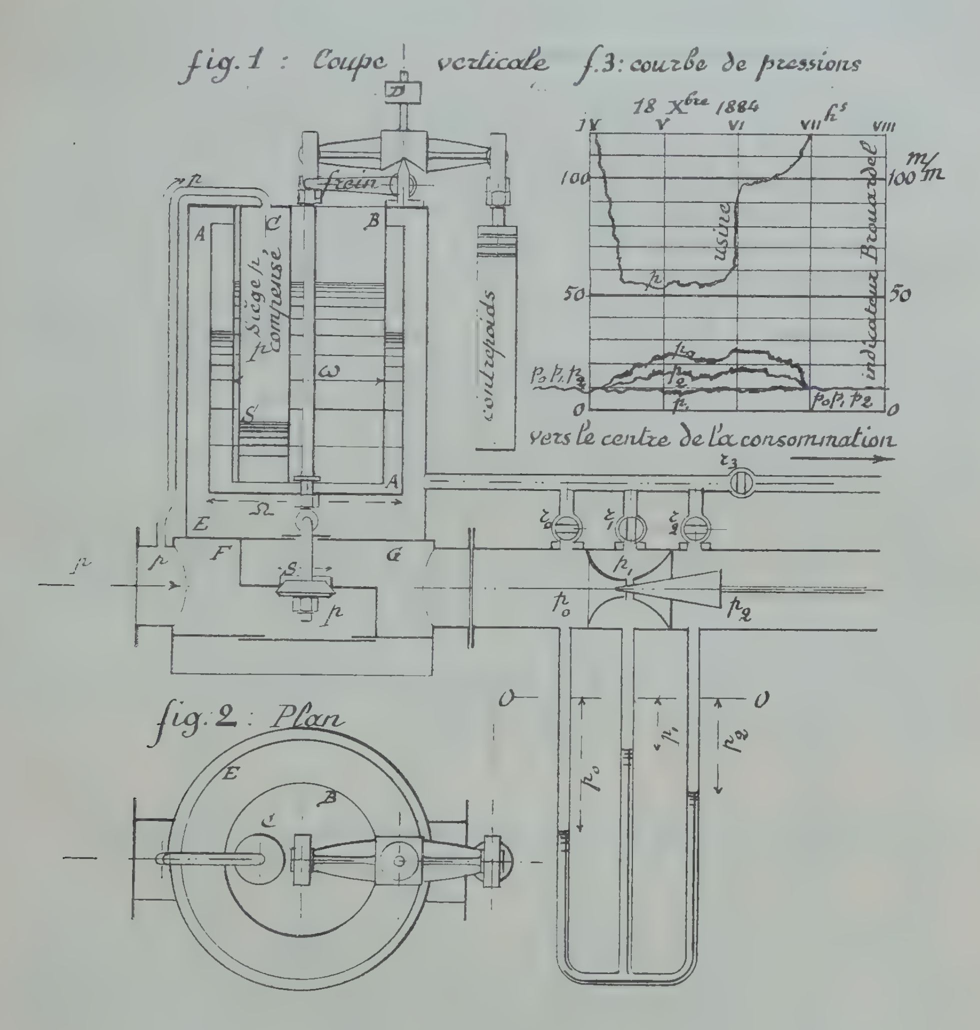
Mes recherches fort prolongées ont porté sur le gaz d'éclairage; elles m'ont été facilitées alors par MM. Camus, directeur de la Compagnie parisienne du Gaz, et Brouardel, directeur de la Compagnie du Centre et du Midi.

On avait songé à établir une pression invariable au *centre de la consommation* en le reliant par une conduite de retour à la chambre d'un régulateur placé à l'usine et actionnant la soupape de départ. Cette solution exige, d'une part, une étanchéité absolue de la conduite de retour et, d'autre part, le centre de la consommation se déplace considérablement suivant les heures de la soirée.

Il est plus commode de produire dans la chambre étanche du régulateur

de la soupape d'entrée une perte de charge équivalente à chaque instant à celle qu'on a constatée au centre de consommation de telle sorte, par exemple, que la pression dans cette enceinte auxiliaire et à ce centre variable soient identiques, puis à fixer par une action sur la soupape d'entrée l'une et par conséquent l'autre de ces deux pressions.

Le rhéomètre (*fig.* 1) donne naissance à trois pressions : p_0 (amont), p_1 (périphérie



des orifices), p_2 (aval), dont les valeurs décroissent, comme l'indique l'expérience, en progression arithmétique dans l'ordre $p_0 > p_2 > p_1$. Si l'on fait, en outre, intervenir le débit en volume D, la section de jauge σ, on aura, entre ces deux valeurs, les deux

pressions extrêmes p_0, p_1 et la densité Δ_0, à la pression p_0, la relation

$$D = 0{,}986\,\sigma\sqrt{2g\frac{p_0 - p_1}{\Delta_0}},$$

ce qui détermine la raison de la progression arithmétique.

En réglant à une valeur constante la plus faible des trois pressions p_1, j'oblige les deux autres p_0 et p_2 à s'écarter d'elle et, par conséquent, à augmenter avec la dépense de la conduite.

En modifiant σ par un cône, je puis faire varier l'écart des pressions, mais un autre moyen plus élégant consiste à diminuer progressivement l'intensité du vide de la chambre périphérique en y introduisant par un robinet r_0 une certaine proportion de gaz emprunté à l'amont du rhéomètre, à la pression p_0, par conséquent. Il est curieux de voir diminuer le débit d'un gaz dont on augmente le passage, mais ce paradoxe apparent résulte d'un serrage simultané de la soupape d'entrée. Les robinets r_0, r_1, r_2, r_3 permettent de régler à volonté l'une des pressions du rhéomètre, ou la pression du centre de la consommation dans le cas d'un tuyau de retour. La figure suppose les robinets tournés de façon à maintenir constante la pression p_1.

Pour le gaz d'éclairage, mon régulateur comporte (*fig.* 1 et 2) une chambre étanche E, un tube vertical B descendant du plafond de cette chambre dans le liquide d'une cuvette cylindrique A suspendue à un fléau de balance. La soupape S suspendue dans une chambre inférieure est équilibrée très avantageusement par un second siège à joint liquide, constitué par une cloche cylindrique C de surface S, renversée sur le liquide de la cuvette et où l'on ramène la pression p. Enfin, le contrepoids D corrige la variation de plongée des parois fixes dans l'eau de la cuvette.

La figure 3 donne la courbe des pressions correspondantes à la consommation d'un établissement où 296 becs ont été allumés successivement, sans que leur éclat individuel ait varié et sans que le dernier bec ait éprouvé le moindre filage. La pression p du gaz venant de l'usine a varié de 120^{mm} à 55^{mm}.

Les dispositions relatives à la détente progressive de la vapeur d'une conduite feront l'objet d'une Note ultérieure.

PHYSIQUE. — *Sur la force élastique des vapeurs saturantes.* Note de M. F. Ollive, présentée par M. J. Violle.

En réfléchissant à la relation de la force élastique d'une vapeur saturante avec la structure atomique du liquide qui l'émet, j'ai été ramené à l'idée que les accroissements de la force élastique de la vapeur doivent avoir lieu en progression géométrique quand la température varie en progression arithmétique. J'ai vérifié cette loi pour les diverses vapeurs sur lesquelles j'ai pu me procurer des résultats expérimentaux certains. Je me

bornerai ici à transcrire les nombres relatifs à la vapeur d'eau entre 0° et 100°.

Dans le Tableau suivant, la première colonne contient les températures centigrades t, la deuxième les accroissements de pression calculés par la formule

$$\Delta = aq^{n-1},$$

a et q étant des constantes et n le numéro d'ordre de la température considérée dans l'intervalle auquel elle appartient. Il faut, en effet, entre 0° et 100°, employer successivement quatre systèmes différents [1] de valeurs des constantes a et q :

De 0° à 40°

$$a = 0^{mm},32, \quad q = \frac{0,36}{0,34};$$

De 40° à 50°

$$a = 3^{mm},2, \quad q = \frac{3,3}{3,2};$$

De 50° à 70°

$$a = 4^{mm},6, \quad q = \frac{4,8}{4,6};$$

De 70° à 100°

$$a = 10^{mm},5, \quad q = 1,033.$$

Calcul de la force élastique de la vapeur d'eau de 0° à 100°. $\Delta_n = aq^{n-1}$.

Tempér. cent. t.	Accroiss. successifs. Δ.	Force élastique calculée.	Force élastique observée.	Tempér. cent. t.	Accroiss. successifs. Δ.	Force élastique calculée.	Force élastique observée.
°	mm	mm	mm	°	mm	mm	mm
0	0,32	4,57	4,57	15	0,76	12,41	12,7
1	0,34	4,91	4,91	16	0,80	13,21	13,5
2	0,36	5,27	5,27	17	0,85	14,06	14,4
3	0,38	5,65	5,66	18	0,90	14,96	15,3
4	0,40	6,05	6,07	19	0,95	15,91	16,3
5	0,43	6,48	6,51	20	1,01	16,92	17,4
6	0,45	6,93	6,97	21	1,1	18	18,5
7	0,48	7,41	7,47	22	1,1	19,1	19,6
8	0,51	7,92	8,00	23	1,2	20,3	20,8
9	0,54	8,46	8,50	24	1,3	21,6	22,1
10	0,57	9,03	9,10	25	1,3	22,9	23,5
11	0,60	9,63	9,80	26	1,4	24,3	25,0
12	0,64	10,27	10,40	27	1,5	25,8	26,5
13	0,67	10,94	11,1	28	1,6	27,4	28,1
14	0,71	11,65	11,9	29	1,7	29,1	29,7

[1] Pour les autres liquides étudiés, les choses sont ordinairement plus simples.

Calcul de la force élastique de la vapeur d'eau de 0° *à* 100°. $\Delta_n = aq^{n-1}$ (suite).

Tempér. cent. t.	Accroiss. successifs. Δ.	Force élastique calculée.	Force élastique observée.
°	mm	mm	mm
30......	1,8	30,9	31,5
31......	1,9	32,8	33,4
32......	2,0	34,8	35,3
33......	2,1	36,9	37,4
34......	2,2	39,1	39,5
35......	2,4	41,5	41,8
36......	2,5	44,0	44,1
37......	2,7	46,7	46,7
38......	2,8	49,5	49,2
39......	3,0	52,5	52,0
40......	3,2	55,7	54,9
41......	3,3	59,0	57,9
42......	3,3	61,2	61,0
43......	3,4	64,6	64,3
44......	3,5	68,1	67,7
45......	3,6	71,7	71,4
46......	3,7	75,4	75,1
47......	3,8	79,5	79,1
48......	4,0	83,5	83,2
49......	4,1	87,5	87,5
50......	4,2	91,8	92
51......	4,6	96,7	96,7
52......	4,8	101,5	101,5
53......	5,0	196,5	106,7
54......	5,2	111,9	112,0
55......	5,5	117,4	117,5
56......	5,7	123,2	123,3
57......	5,9	129,2	129,3
58......	6,2	135,5	135,6
59......	6,5	142,1	142,1
60......	6,7	148,8	148,9
61......	7,0	155,9	156,0
62......	7,3	163,3	163,3
63......	7,7	171,0	170,9
64......	8,0	178,9	178,9
65......	8,3	187,2	187,1
66......	8,7	195,9	195,7
67......	9,1	205,0	205,0
68......	9,5	214,5	214,0
69......	9,9	224,4	223,0
70......	10,3	234,7	233
71......	10,5	243,5	244
72......	10,8	254,3	254
73......	11,2	265,5	265
74......	11,6	277,1	277
75......	12	289,1	289
76......	12,4	301,5	301
77......	12,8	314,3	314
78......	13,2	327,5	327
79......	13,6	341,1	340
80......	14,1	355,2	354
81......	14,6	369,8	369
82......	15	384,8	385
83......	15,5	400,3	400
84......	16,1	416,4	416
85......	16,6	433	433
86......	17,1	450,1	450
87......	17,7	467,8	468
88......	18,3	486,1	487
89......	18,9	505	506
90......	19,5	524,5	525
91......	20,2	544,7	546
92......	20,9	565,6	567
93......	21,6	587,2	588
94......	22,3	609,5	611
95......	23	632,5	634
96......	23,8	656,3	657
97......	24,6	680,9	682
98......	25,4	706,3	707
99......	26,8	733,1	733
100......	27,1	760,2	760

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la théorie des diélectriques.* Note de M. L. **Décombe**, présentée par M. E. Bouty.

I. Maxwell a montré que les phénomènes diélectriques résiduels peuvent être théoriquement prévus pour une substance hétérogène, formée, par exemple, par la superposition d'un nombre indéfini de couches de nature différente, chacune d'elles ayant son pouvoir inducteur et sa résistance spécifique propres [1].

Plus tard, Hess, adoptant le point de vue de Maxwell, a étudié le cas d'une lame hétérogène formée d'une substance isolante dans laquelle seraient noyées des particules d'une autre substance conductrice (théorie des conductions intérieures). Si l'on admet qu'une telle lame puisse être assimilée à un système de deux condensateurs en série dont l'un serait shunté par une très faible résistance, on peut retrouver, par voie théorique, les principales particularités des courants résiduels [2].

Or, si nous plaçons la lame hétérogène de Hess (dont l'épaisseur est supposée égale à l'unité) dans un champ variable $E = f(t)$, autrement dit, si nous appliquons aux armatures extrêmes du condensateur équivalent une différence de potentiel E, la charge instantanée q du système satisfait à une équation différentielle

$$\text{(1)} \qquad A\frac{dq}{dt} + Bq = A'\frac{dE}{dt} + B'E,$$

dont la forme est précisément celle de la relation qu'on obtient en éliminant m entre les équations

$$\text{(2)} \qquad q = m + kE,$$

$$\text{(3)} \qquad E = bm + c\frac{dm}{dt},$$

qui nous ont permis de rattacher notre théorie de la chaleur de Siemens à la théorie de Lorentz [3].

---

(1) Maxwell, *Traité d'Électricité et de Magnétisme* (traduction française), t. I, p. 509.

(2) Hess, *Journal de Physique*, 1893, p. 145.

(3) *Comptes rendus*, 16 juin et 26 décembre 1911. La seconde de ces équations, établie dans l'hypothèse d'un champ *alternatif*, subsiste néanmoins pour un champ quelconque, à la condition que le terme contenant la dérivée seconde de la polarisation soit négligeable, ce qui, pratiquement, est toujours le cas.

II. Soient m_1 la solution générale de l'équation (3) et m_2 celle de l'équation semblable

$$E' = bm + c\frac{dm}{dt}, \tag{4}$$

E et E′ désignant deux fonctions quelconques de t. L'équation

$$E + E' = bm + c\frac{dm}{dt} \tag{5}$$

est vérifiée par la fonction $m_1 + m_2$.

D'où l'énoncé suivant :

Si, à l'origine du temps, on place une lame diélectrique dépourvue de toute trace de polarisation dans un champ $E = f_1(t)$, *puis, qu'au bout d'un temps déterminé* θ, *on vienne à augmenter brusquement le champ de la quantité* $E' = f_2(t)$, *la polarisation* m (1), *à un instant ultérieur quelconque* t, *pourra être considéré comme résultant de la superposition de la polarisation* m_1 *due au premier champ et de la polarisation* m_2 *due au second* (2).

Dans le cas particulier où les champs E et E′ sont constants cet énoncé se confond avec le *Principe expérimental de superposition* de J. Curie (3).

III. Supposons que le champ E soit constant. Au bout d'un temps suffisant, la polarisation atteint une valeur constante M ; le courant de polarisation $\frac{dm}{dt}$ est alors nul et l'équation (3) devient

$$E = bM. \tag{6}$$

Éliminant E entre (3) et (6) on obtient

$$\frac{dm}{dt} = \frac{b}{c}(M - m). \tag{7}$$

Cette formule exprime l'hypothèse fondamentale sur laquelle H. Pellat, reprenant, pour le développer, le point de vue antérieurement exprimé par

---

(1) Nous supposons ici que la lame diélectrique, d'épaisseur égale à l'unité, soit placée entre deux armatures de surface égale à l'unité. La différence de potentiel E se confond alors avec le champ et la charge m de nos précédentes Communications avec la polarisation.

(2) Pour obtenir cet énoncé, il faut tenir compte des conditions aux limites, savoir : pour $t = 0$, $m_1 = 0$; et pour $t = \theta$, $m_2 = 0$.

(3) *Thèse de doctorat* de M. J. Curie, 1888, p. 30.

M. Bouty ([1]), a fondé une théorie des diélectriques dont on sait la remarquable conformité avec l'expérience ([2]).

L'hypothèse de H. Pellat se présente donc comme un cas particulier de l'énoncé suivant qui ne fait que traduire la propriété exprimée par la relation (3) :

Le courant de polarisation est, à chaque instant, proportionnel à l'excès du champ E *sur le champ fictif* bm *dû à la polarisation.*

IV. Le terme de la relation (3) qui correspond aux phénomènes résiduels et à leurs connexes est celui, $c\frac{dm}{dt}$, contenant le courant de polarisation $\frac{dm}{dt}$; en l'absence de ce terme, toutes les anomalies diélectriques disparaissent. Or, au point de vue électronique, la polarisation doit être considérée comme déterminée par la déformation de l'atome, et le courant de polarisation comme proportionnel à la vitesse de déformation. Il suit de là que les phénomènes résiduels et ceux qui s'y rattachent, par exemple la dissipation concomitante d'énergie (chaleur de Siemens), s'évanouissent dans tout phénomène qui ne déforme pas l'atome ou qui ne le déforme qu'avec une vitesse infiniment petite.

Or, tel est précisément le caractère des actions de viscosité de n'apparaître et de ne subsister qu'autant que la vitesse du phénomène reste finie et différente de zéro.

Nous sommes ainsi conduits à attribuer les phénomènes résiduels [*par conséquent aussi la chaleur de Siemens et, plus généralement, la chaleur non compensée dégagée dans une modification physico-chimique quelconque* ([3])] *à une viscosité propre de l'atome.*

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la réception des radiotélégrammes météorologiques avec antennes réduites.* Note de M. **A. Rothé**, présentée par M. E. Bouty.

On sait que l'état de l'atmosphère a une influence considérable sur les transmissions de télégraphie sans fil. Pour que des recherches sur ces

([1]) *Journal de Physique*, 1890, p. 288.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, 1899, p. 150.

([3]) L. Décombe, *Comptes rendus*, 6 février et 15 mai 1911.

influences aient un sens, il est avant tout nécessaire que l'isolement de l'antenne de réception demeure invariable et pour cela qu'on puisse la mettre à l'abri de la pluie et des fumées, et ne l'établir qu'au moment des mesures. Au cours d'études sur les influences atmosphériques, j'ai donc été naturellement conduit à chercher tout d'abord à réaliser des antennes aussi réduites que possible, afin de pouvoir les établir rapidement et toujours dans le même état.

J'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie les premiers résultats de ces recherches, la possibilité d'entendre à Nancy, à 300^{km} de Paris, les communications de la Tour Eiffel, avec des antennes dont la longueur varie de 10^{m} à 20^{m}, et *dont le point le plus élevé au-dessus du sol a été compris entre* $2^{m},50$ *et* 7^{m}.

En faisant abstraction de l'acuité de l'accord, le poste de réception, qui m'a donné les résultats les meilleurs *au point de vue de l'intensité de la réception*, ne comprend qu'un circuit d'oscillations à proprement parler : une self est mise en série avec l'antenne, sa seconde extrémité communiquant avec le sol,

Le circuit, comprenant le détecteur électrolytique du commandant Ferrié, le téléphone et une pile sèche, est mis en dérivation sur la self. On utilise ainsi, pour la dépolarisation du détecteur, une grande différence de potentiel, *sans qu'il y ait de circuit secondaire avec résonnateur*, *influencé par le primaire*.

M. le commandant Ferrié a bien voulu me faire savoir que, de son côté, il avait précisément recommandé ce montage dans une Notice du Bureau des Longitudes qui sera incessamment publiée ([1]).

Les bobines de self que j'ai utilisées étaient formées par des cylindres de carton sur lesquels on enroule du fil de cuivre isolé (diamètre du cylindre $24^{cm},5$; diamètre du fil $0^{mm},8$).

A mesure que l'on diminue l'antenne, on augmente la self d'accord en enroulant un nombre plus grand de spires. La réception est suffisamment intense pour que, dans la cour de notre institut entourée de murs de 4^{m} de hauteur, j'aie pu prendre les dépêches, en me servant de trois fils de 10^{m} suspendus à une perche de $7^{m},50$ de hauteur. Avec un seul fil de 10^{m}, soulevé à l'une de ses extrémités à $7^{m},50$ au-dessus du sol, on entendait encore, bien que la compréhension des signaux fût devenue difficile.

Comme une antenne de grandes dimensions est suspendue au-dessus de

---

([1]) Librairie Gauthier-Villars.

la cour entre une tour de 29^m et le sol, il était nécessaire de séparer, de l'effet direct des ondes, l'effet produit par cette antenne principale I sur les petites. En effet :

1° L'antenne I étant accordée sur la tour et en relation avec le sol, la réception par les petites antennes voisines est facilitée ;

2° L'antenne I étant isolée du sol, la réception est bonne et il est facile d'entendre avec les petites.

3° L'antenne I étant en communication avec le sol mais désaccordée, la réception devient quelquefois moins bonne. Ces effets secondaires sont d'ailleurs variables avec les jours suivant le temps, à cause des variations des isolements.

Afin de les éliminer complètement, j'ai refait les mêmes expériences, loin de l'Institut, sur une hauteur (la Foucotte, 300^m d'altitude) au milieu d'arbres. Les dépêches ont été prises avec un seul fil de 11^m dont une extrémité était suspendue à $5^m,70$ du sol, à l'extrémité d'un bambou. Avec un fil de 22^m, à $2^m,50$ du sol, la réception était presque aussi bonne qu'avec la la grande antenne du laboratoire.

D'ailleurs, dans la cour de l'Institut, les dépêches peuvent être lues avec des antennes horizontales (¹) formées d'un seul fil de longueurs variables comprises entre 22^m et 75^m et placé à 3^m du sol seulement. Ce dernier résultat semble en rapport avec le travail récent de M. Kiebitz (²).

On voit que ces postes réduits avec antennes aussi courtes pourront se prêter aisément aux recherches sur l'intensité de la réception. Il est aussi désirable qu'on puisse en munir les petites stations météorologiques et agricoles des départements.

On sait que la station radiotélégraphique de la Tour Eiffel envoie actuellement, outre les signaux horaires, une dépêche maritime émanant du Bureau central et trois télégrammes météorologiques relatifs au temps de Paris. Ces dépêches, d'une utilité incontestable pour l'organisation en France d'un service rapide de prévision du temps, pourraient être recueillies sans peine par les observateurs des commissions météorologiques à l'aide d'antennes réduites et de postes peu dispendieux.

J'indiquerai à titre d'exemple qu'avec une antenne de 12^m de longueur on peut entendre la Tour Eiffel à l'aide de deux bobines en série ayant les

(¹) Par suite des dispositions locales, je n'ai pu tendre ces antennes que perpendiculairement à la direction Paris-Nancy et n'ai pu dépasser la longueur.

(²) *Deutsche physikalische Gesellschaft*. Séance du 20 octobre 1911.

dimensions ci-dessus dont l'une porte 115 spires, l'autre 55. Il est possible de parfaire le réglage en approchant ou en écartant les deux bobines l'une de l'autre.

La self est voisine de $0^{henry},004$.

AÉROSTATION. — *Sur le passage de l'hydrogène à travers le tissu caoutchouté des aérostats*. Note de M. G. **Austerweil**, présentée par M. L. Maquenne.

La perte d'hydrogène à travers les tissus caoutchoutés a été longtemps attribuée à la diffusion du gaz à travers les pores du caoutchouc. Cette hypothèse a pu être vérifiée pour des tissus dont le caoutchouc est détérioré par résinification; mais si la pellicule est intacte, si, par exemple, à l'essai d'une éprouvette à la balance Renard-Surcouf, le tissu n'accuse que des pertes faibles, on trouve quand même qu'au bout d'un certain temps de gonflement de l'aérostat, 25 à 70 jours environ, suivant la saison et la température, un aérostat construit avec ce tissu perd de son lest disponible, c'est-à-dire qu'il y a départ d'hydrogène à travers la paroi et rentrée simultanée d'air, ainsi que l'a démontré autrefois Graham.

Ce phénomène n'est pas imputable à la diffusion simple, puisque l'air qu'on trouve dans le ballon est beaucoup plus riche en oxygène que l'air ordinaire (plus de 30 pour 100); c'est donc bien une diffusion colloïdale, mais compliquée ici d'un autre phénomène.

Si, en effet, l'on mesure la perte de gaz à travers la paroi, supposée intacte, d'un aérostat, on constate que, inférieure d'abord à 10^{l} par mètre carré et par jour, elle s'élève de plus en plus, selon la durée du gonflement, jusqu'à 30^{l}, 50^{l} et même 100^{l} pendant le même temps.

Si alors on dégonfle l'aérostat et qu'on prélève des échantillons de son tissu, on constate une perte notable, par exemple, de 60^{l} à 100^{l} par mètre carré et par jour, aussitôt après le dégonflement. Désignons la perte correspondante à 1^{l} par mètre carré en 24 heures par i (imperméabilité) : 8 à 10 jours après le dégonflement, le même tissu n'aura plus qu'une perte de 30 i, après 3 semaines environ 20 i, et finalement l'imperméabilité reviendra à sa valeur normale, 10 i. Le Tableau suivant, relatif à quelques tissus du ballon *Astra-Torrès*, démontrera nettement la marche du phénomène.

Tissus du ballon *Astra-Torrès*, pris sur la pointe avant [1].
Valeurs de i.

	Panneaux.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Le lendemain du dégonflement...	56,5	27	18,6	38	38,9
Après 6 jours..................	42,9	16	15,5	30,6	24,5
Après 20 jours.................	30,6*	13,2	11,5	22,7*	14,1

L'imperméabilité du tissu est donc essentiellement variable avec la durée du gonflement, c'est-à-dire de son contact avec l'hydrogène ; et comme la perte du gaz est un phénomène réversible, il en résulte qu'elle ne peut être imputée tout entière à la diffusion qui est une constante, non plus qu'à une altération du caoutchouc qui serait irréversible.

La véritable cause doit donc en être cherchée dans un phénomène réversible, accompli dans l'épaisseur même du tissu. Ce phénomène n'est autre que l'adsorption de l'hydrogène par le caoutchouc, qui explique nettement toutes les observations. On sait d'ailleurs déjà, d'après Dittmar [2], que le caoutchouc adsorbe certains gaz et Reychler l'a démontré pour l'anhydride sulfureux.

Nous avons trouvé, en variant la concentration de l'hydrogène, tout en maintenant constante la surface du tissu, que la mesure de l'imperméabilité permet de vérifier la loi d'adsorption de Freundlich $\frac{X}{A} = KC^m$, dans laquelle X représente la quantité adsorbée (perte), A la surface (constante), C la concentration de l'hydrogène, K et m des constantes pour une température donnée. Ces essais, effectués à la balance Renard-Surcouf, ont donné les résultats suivants :

Richesse en H pour 100 (moyenne du dosage avant et après l'essai). C.	Perte en litres par 24 heures. X.	log C.	log X.
90,1	7,60	1,95472	0,88080
71,3	5,45	1,85309	0,73640
45,5	3,67	1,65081	0,56467
13,2	1,10	1,11057	0,07918

(1) Tissu caoutchouté double, vulcanisé à la vapeur, contenant environ 4 pour 100 de soufre total, dont 1,25 pour 100 combiné. Les échantillons marqués d'un astérisque étaient détériorés par la résinification partielle du caoutchouc.

(2) *India Rubber Journal*, 1907, p. 85 et 107.

On en déduit comme valeur moyenne de $m = 0,84$, pour $K = 1$.

Ces résultats permettent de donner l'explication suivante du phénomène de la perte.

Le tissu caoutchouté à ballon, lorsqu'il est mis en contact avec l'hydrogène, par l'opération du gonflement, adsorbe de l'hydrogène, et au bout d'un certain temps la paroi n'est plus constituée de caoutchouc pur, mais d'un système caoutchouc-hydrogène, dans lequel l'osmose devient possible et est d'autant plus intense que la teneur en hydrogène de la pellicule est elle-même plus forte. Or, cette teneur augmente avec le temps de contact entre l'hydrogène et le caoutchouc, donc avec la durée du gonflement du ballon.

Si maintenant on dégonfle l'aérostat, ses parois, imprégnées d'hydrogène, donneront, à l'essai Renard-Surcouf, une perte très forte, mais, au fur et à mesure que la pellicule de caoutchouc restera en contact avec l'air, le complexe caoutchouc-hydrogène, très labile, se décomposera, l'hydrogène se séparera en nature et, peu à peu, le tissu reprendra son imperméabilité première.

Ceci, bien entendu, n'est vrai que pour le caoutchouc pur; s'il a été partiellement détérioré, la perte sera surtout due au passage du gaz par diffusion à travers le tissu devenu poreux.

En résumé, le caoutchouc, employé comme agent imperméabilisant des enveloppes d'aérostats, n'est que très imparfaitement approprié à cet usage, parce qu'il adsorbe l'hydrogène et alors se laisse traverser par ce dernier.

Si enfin un aérostat en état de gonflement perd beaucoup de gaz, on peut lui rendre son imperméabilité primitive, sous la seule condition que le caoutchouc soit resté intact, en le dégonflant et le laissant exposé à l'air jusqu'à ce qu'il ait perdu l'hydrogène adsorbé.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une loi générale de la dissolution.* Note de M. E. **Baud**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons, M. Gay et moi, établi théoriquement et vérifié expérimentalement l'équation

$$\Delta t = K \operatorname{Log} x \, T_2$$

équivalente à celle déjà donnée par M. Le Chatelier ([2]).

Δt est l'abaissement dû point de congélation, x la concentration moléculaire du dissolvant, T_2 la température absolue de congélation d'un mélange de corps normaux.

([1]) *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 1687.

([2]) *Comptes rendus*, t. 100, 1885, p. 50, et t. 118, 1894, p. 638.

Cette relation repose sur l'équation de Clapeyron et sur la règle de Linebarger-Zawidzki.

D'après cette dernière règle, la tension de vapeur partielle due à l'un des constituants d'un mélange de corps normaux est proportionnelle à la concentration moléculaire du constituant considéré.

S'il y a x molécules du corps A pour $1 - x$ molécules du corps B, on a

$$\frac{l'}{l} = x,$$

l' étant la tension partielle due au corps A et l la tension de vapeur de ce liquide pur, à la même température.

Cette relation n'est pas générale.

Elle est manifestement en défaut dans le cas de liquides non complètement miscibles.

Considérons un mélange d'eau et de benzène formant deux phases liquides en équilibre. La partie riche en benzène doit avoir même tension de vapeur en benzène que la partie aqueuse et si la règle Linebarger-Zawidzki était applicable, les deux phases devraient avoir aussi même concentration en benzène, ce qui est évidemment impossible.

La règle n'est donc vraie approximativement que pour les mélanges de liquides dits *normaux*, et il en est de même de l'équation

$$\Delta t = \mathrm{K} \operatorname{Log} x \, \mathrm{T}_2$$

qui en dérive.

Pour arriver à une loi plus générale, il faut trouver entre la tension de vapeur partielle d'un liquide, dans un mélange, et sa concentration, une relation s'appliquant à des liquides quelconques.

Les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique conduisent à la relation connue

$$\mathrm{E}q = -\mathrm{RT}^2 \frac{d \operatorname{Log} \frac{l}{l'}}{d\mathrm{T}};$$

q est la chaleur de dilution, c'est-à-dire la chaleur dégagée par l'addition d'une molécule de dissolvant à une grande quantité de la solution.

Si cette valeur est indépendante de la température, ce qui a lieu lorsque la capacité calorifique du mélange est égale à la somme des capacités des constituants, l'intégration donne

$$\operatorname{Log} \frac{l}{l'} = -\frac{\mathrm{E}q}{\mathrm{RT}} + \text{const.}$$

Dans le cas des solutions étendues, on a

$$q = 0,$$

et nous savons (lois de Wullner et de Raoult) que, dans ce cas,

$$\frac{l}{l'} = \frac{1}{x};$$

l'équation devient alors

$$\text{Log}\,\frac{1}{x} = \text{const.}$$

et pour des concentrations quelconques

$$\text{Log}\,\frac{l}{l'} = -\frac{Eq}{RT} + \text{Log}\,\frac{1}{x}$$

ou

$$\text{Log}\,\frac{l'}{l} = -\frac{Eq}{RT} + \text{Log}\,x.$$

Or, à la température de congélation T_2, la tension partielle l' de la solution est égale à la tension s du solide pur,

$$\text{Log}\,\frac{s}{l} = -\frac{Eq}{RT_2} + \text{Log}\,x.$$

En portant cette valeur dans l'équation de Clapeyron (voir la Note citée au début), on arrive à

$$\frac{Eq}{RT_2} - \text{Log}\,x = \frac{Eq}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

ou

$$\Delta t = \text{K}\,\text{Log}\,x\,T_2 - \frac{q}{Q}\,T_1$$

ou, en résolvant par rapport à T_2,

$$T_2 = T_1\,\frac{1 - \frac{q}{Q}}{1 + \text{K}\,\text{Log}\,x},$$

T_1 étant le point de congélation du liquide pur et K représentant le rapport $-\frac{RT_1}{EQ}$.

Si q est négatif et si l'on a

$$\frac{q}{Q} > \text{K}\,\text{Log}\,x,$$

la température de cristallisation de la solution serait plus élevée que celle

du liquide pur, ce qui est impossible. Dans ce cas, il doit y avoir miscibilité partielle.

J'ai vérifié d'une façon très satisfaisante l'équation ci-dessus, pour les mélanges d'acide acétique avec le benzène et le bromure d'éthylène.

PHYSICO-CHIMIE. — *Décomposition photolytique des poudres sans fumée par les rayons ultraviolets. Influence des stabilisants. Étude des poudres avariées.* Note de MM. **Daniel Berthelot** et **Henry Gaudechon**, présentée par M. E. Jungfleisch.

Poursuivant nos recherches précédentes (*Comptes rendus*, 11 décembre 1911), nous avons examiné les deux constituants principaux des poudres balistiques sans fumée : nitroglycérine et nitro-cellulose.

Nitroglycérine. — $0^{cm^3},10$ de trinitroglycérine ont été introduits sans addition d'aucun gaz au sommet d'un tube de quartz mince de 9^{mm} de diamétre, rempli de mercure, puis exposés à 20^{mm} ($t = 75°$) d'une lampe à vapeur de mercure du type 110 volts, en régime normal ($3^{amp},5$ sous 65^{volts} aux bornes). En une demi-heure on obtient $1^{cm^3},32$ de gaz de composition centésimale $24CO^2 + 10,5CO + 17,5Az^2 + 8,5Az^2O + 39,5AzO$. Ce mélange est remarquable par la forte proportion de bioxyde d'azote : ce qui explique la présence constante de ce gaz dans la photolyse des poudres sans fumée contenant de la nitroglycérine (dynamites-gommes, balistites, cordites, etc.). Encore faut-il noter que le bioxyde d'azote formé ne se retrouve pas en totalité dans le gaz : car une notable partie a été fixée par le mercure qui s'est couvert d'une croûte saline de nitrite et de nitrate.

Nitrocellulose. — Une lame de collodion de $0^{mm},16$ d'épaisseur et de $15^{mm} \times 5^{mm}$, placée dans $0^{cm^3},99$ d'azote, a été exposée 2 heures à 20^{mm} de la lampe ($t = 75°$). Il s'est dégagé, en sus de l'azote initial, $0^{cm^3},87$ d'un gaz de composition centésimale $25,5CO^2 + 19,5CO + 39Az^2 + 7Az^2O + 9AzO$. Le collodion, bien que moins nitré que les poudres B, se décompose donc plus facilement que celles-ci, avec production d'une quantité notable de bioxyde d'azote, gaz très nuisible à la conservation des poudres et qui n'apparaît pas dans la photolyse des poudres B. Ce rapprochement met bien en lumière l'efficacité du processus de gélatinisation adopté pour la poudre B, ainsi que des stabilisants incorporés dans celle-ci.

Comparaison des pouvoirs stabilisants de l'alcool amylique et de la diphénylamine. — Le rôle des stabilisants est d'absorber et de fixer à l'état d'éthers ou de sels les produits acides qui prennent naissance dans la dénitration lente spontanée des poudres et qui accélèrent leur décomposition.

Nous avons comparé deux échantillons de poudre BF.AM2.1905 et BF.D2.1905 de fabrication rigoureusement identique, mais stabilisés le premier à l'alcool amylique, le second à la diphénylamine. La poudre est en petits carrés jaunâtres, translucides, de $2^{mm} \times 2^{mm}$ environ. Nous avons introduit dans les tubes de quartz de 9^{mm} de diamètre des couches de 12^{mm} de haut en atmosphère d'azote (de $0^{cm^3},53$ à $0^{cm^3},68$). Voici les volumes dégagés après 3 heures et demie d'irradiation (en sus des volumes d'azote initial) et leur composition centésimale :

Échantillon.	Distance.	Température.	Gaz total.	CO^2.	CO.	Az^2.	Az^2O.	AzO.
	mm	°	cm³					
BF.AM2...........	20	75	1,19	31	27,6	38	1,7	1,7
BF.D2............	20	75	2,04	30,3	22,6	30,4	3,0	13,7
BF.AM2...........	50	40	0,52	19,2	28,8	52	0	0
BF.D2............	50	40	0,09	22	33	45	0	0

On voit par là que, à 20^{mm} de la lampe, sous l'action combinée de l'irradiation et d'une température de 75°, la décomposition nitrée est trop rapide pour que le pouvoir stabilisant de la diphénylamine l'arrête ; le gaz dégagé contient 14 pour 100 de bioxyde d'azote. Le bioxyde ne se trouvant pas dans la photolyse des poudres neuves, comme on le verra plus loin, provient sans doute de la décomposition par les rayons ultraviolets de la nitrosodiphénylamine formée dans l'absorption lente par le stabilisant des composés nitrés dégagés pendant les six ans de vie de la poudre. A cette distance de 20^{mm} l'alcool amylique agit plus efficacement que la diphénylamine, pour diminuer aussi bien le gaz total que sa teneur en bioxyde.

Par contre, dans des conditions d'irradiation plus ménagée, à 50^{mm} de distance, avec une température de 40°, la diphénylamine arrête mieux le dégagement gazeux.

Ce même contraste se retrouve avec les poudres de marine épaisses. Nous avons comparé des échantillons BM.15.AM8.1908 et BM.15.D2.1908 d'un même lot de fabrication, stabilisés le premier à l'alcool amylique, le second à la diphénylamine.

Échantillon.	Distance.	Température.	Durée.	Gaz total.	CO^2.	CO.	Az^2.	Az^2O.	AzO.
	mm	°	h	cm³					
BM.15.AM8......	20	75	4	0,67	31,5	30	38,5	0	0
BM.15.D2........	20	75	4	1,03	19,5	29	51,5	0	0
BM.15.AM8......	50	40	5	0,23	26	48	26	0	0
BM.15.D2........	50	40	5	0,09	22	33	45	0	0

A 20^{mm} de distance, l'alcool amylique s'oppose mieux au dégagement de gaz que la diphénylamine, mais à 50^{mm} les rôles sont intervertis. C'est la répétition exacte de ce qui a été vu plus haut ; mais avec ces poudres moins âgées on n'a pas de gaz nitrés.

Nous avons procédé également à une comparaison des stabilisants des poudres BF vis-à-vis de l'attaque par les alcalis. Des échantillons de 1^g de poudre ont été mis en

vases bouchés avec 20^{cm^3} d'une solution aqueuse de potasse demi-normale et chauffés 30 minutes à 15° ou à 50°, puis titrés à l'acide chlorhydrique demi-normal. La quantité de HCl nécessaire pour neutraliser 5^{cm^3} de la solution potassique BF.D2, était restée 5,00 sur l'échantillon maintenu 30 minutes à 15°; mais sur l'échantillon chauffé à 50°, elle était descendue à 4,90; tandis que pour l'échantillon BF.AM2 maintenu à 15°, on trouvait déjà le nombre 4,90 et, pour celui chauffé à 50°, 4,75. Dans cette épreuve, la diphénylamine stabilise donc mieux que l'alcool amylique.

Ce dosage de l'acidité par liqueurs titrées nous a fourni dans nombre de cas de poudres anciennes ou vieillies artificiellement des renseignements très nets et très réguliers, analogues à ceux qu'on demande aux épreuves classiques de virage des papiers de tournesol ou d'iodure de potassium par les vapeurs à 70° ou 110°. En particulier nous avons trouvé, en opérant sur $0^g,5$ de matière finement râpée, de grandes différences entre les échantillons sains α et avariés β dont il est question ci-après.

Examen de poudres avariées. — Nous avons examiné une poudre de marine fortement avariée BM.7.SM.12.96 provenant du *Pothuau*. Les plaques de $1^{mm},5$ environ d'épaisseur, de couleur jaune brun, étaient marbrées de plages blanchâtres de 10^{cm} à 12^{cm} de long, sur 1^{cm} à $1^{cm},5$ de large. Dans une même plaque, il a été prélevé deux paires d'échantillons égaux de $15^{mm} \times 5^{mm}$, les uns α dans la partie jaune brune normale, les autres β dans la partie blanche altérée. Voici les résultats :

Échantillon.	Distance.	Température.	Durée.	Gaz total.	CO^2.	CO.	Az^2.	Az^2O.	AzO.
	mm	°	h m	cm^3					
α......	20	75	2.15	0,39	38,5	36	25,5	0	0
β......	20	75	2.15	1,40	38	7	29,2	2,8	23
α......	50	40	5	0,31	42	29	29	0	0
β......	50	40	5	0,58	43	10	35	2	10

Ce Tableau montre avec quelle netteté se différencient les parties saines α des parties avariées β, dont l'instabilité se manifeste tant par l'abondance des gaz dégagés que par leur richesse en bioxyde d'azote.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation synthétique du protoxyde d'azote.* Note (1) de M. Camille Matignon, transmise par M. H. Le Chatelier.

Les déterminations calorimétriques de Berthelot ont montré que les oxydes azoteux et azotique étaient des corps endothermiques :

$$Az^2 + O = Az^2O - 20^{Cal},6,$$
$$Az + O = AzO - 21^{Cal},6.$$

(1) Transmise dans la séance du 8 janvier 1912.

Par suite, *a priori*, il paraît extrêmement probable de produire ces gaz à partir de leurs constituants élémentaires en faisant intervenir une haute température. Comme on le sait depuis Cavendish, cette conséquence est en parfait accord avec les faits pour le bioxyde d'azote. Il n'en est pas de même pour le protoxyde. Dans les nombreux travaux entrepris ces temps derniers autour de la question de la fixation de l'azote de l'air, question qui constitue le grand problème de la Chimie actuelle, aucun expérimentateur n'a pu déceler jusqu'ici, d'une façon certaine, la formation de l'oxyde azoteux dans un mélange d'oxygène et d'azote soumis aux actions calorifiques les plus variées (chauffage dans un four à résistance, action de l'arc, de flammes électriques, etc.).

La formation du protoxyde n'a-t-elle pas lieu en quantité sensible aux températures élevées, ou bien, si ce composé prend naissance, sa vitesse de décomposition est-elle tellement grande pendant le refroidissement qu'il soit impossible de lui faire franchir assez rapidement la zone de décomposition sans le détruire en entier?

La formule de Nernst [1] permet d'étudier l'équilibre du système

$$2\,Az^2O = 2\,Az^2 + O^2 + 41\,200^{cal},$$

quand on connaît la chaleur de réaction et quelques constantes physiques des gaz intervenant dans le système.

D'après la loi d'action de masse, la constante d'équilibre est égale à

$$K = \frac{p^2\,AzO}{p^2\,Az \times p_0},$$

$$\log k = -\frac{Q_0}{4{,}571\,T} + \Sigma n\,1{,}75\log T + \frac{\Sigma n\beta}{4{,}571}T + \Sigma n C,$$

dans laquelle Σn représente la somme des coefficients affectant chacun des gaz dans l'équation, les coefficients du second membre étant négatifs.

$\Sigma n\beta$ est donné par la relation suivante où interviennent les chaleurs spécifiques moléculaires à pression constante C_p des différents gaz mesurés à la température absolue T_0 :

$$\Sigma n\beta = \frac{\Sigma n C_p - \Sigma n\,3{,}5}{2\,T_0}.$$

Q_0 désigne la chaleur de réaction au zéro absolu, elle est liée à la chaleur de réaction Q, déterminée à la température absolue T, par la relation suivante :

$$Q = Q_0 + \Sigma n\,3{,}5T + \Sigma n\beta T^2.$$

(1) *Nachrichten der Gesells. der Wissensch. zu Göttingen*, 1906, n° 1.

Enfin ΣnC fait intervenir les constantes de Nernst C déterminées par lui pour la plupart des corps gazeux. Ces constantes sont les suivantes pour les trois gaz précédents :

	C.
O^2	2,8
Az^2	2,6
Az^2O	3,3

$\Sigma n\beta$ se calcule facilement avec les valeurs des chaleurs spécifiques moléculaires à pression constante déterminées à 100°, soit 373° absolus.

	C_p.
O^2	6,92
Az^2	6,92
Az^2O	9,73 (Wiedemann)

$$\Sigma n\beta = \frac{9,73 \times 2 - 6,92 \times 3 + 3,5}{2 \times 373} = +0,003.$$

$Q = 41\,200^{cal}$ à la température ordinaire, c'est-à-dire à 290° absolus; par suite

$$Q_0 = 41\,200 + 3,5 \times 290 - 0,003\,\overline{290}^2 = 41\,963.$$

On en déduit :

$$\log k = -\frac{9180}{T} - 1,75 \log T + 0,00064T - 1,4.$$

Cette fonction augmente avec la température et ne présente pas de maximum ou de minimum, comme l'examen de la dérivée permet de s'en assurer.

Supposons que l'oxygène et l'azote soient employés dans la proportion théorique $2\,Az^2 + O^2$ et sous la pression atmosphérique ; si l'on désigne par x la pression du protoxyde évaluée en pression normale, on a

$$k = \frac{x^2}{\left(\frac{2}{3} - x\right)^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{x}{2}\right)},$$

et comme la quantité x est très petite, ainsi que nous allons le voir, on peut la supprimer dans les termes du dénominateur :

$$k = \frac{x^2 3^3}{4}.$$

La quantité x augmente avec k et k augmente avec la température comme la loi du déplacement de l'équilibre permettait de le prévoir.

Supposons qu'on opère à 3000° absolus.

$$\log k = -3,06 - 6,1 + 1,92 - 1,4 = -8,64,$$

$$k = \frac{1}{4 \times 10^8},$$

et, par suite,

$$x^2 = \frac{4}{3^3 \times 4 \times 10^8} = \frac{1}{3^3 \times 10^8},$$

$$x = \frac{1}{10^4 \times 5} \qquad = \frac{2}{10^5}.$$

Ainsi donc la pression d'oxyde azoteux formé vers 2700° C., quand on opère sous la pression atmosphérique, est de l'ordre de $\frac{2}{100000}$: par suite, la synthèse de l'oxyde n'est pas pratiquement réalisable dans ces conditions.

Comme la pression favorise la formation de l'oxyde, on aurait intérêt à opérer sous des pressions élevées : par exemple, à 3000^{atm}.

On aurait alors

$$k = \frac{x^2}{2^2 \times 10^9} = \frac{1}{4 \times 10^8};$$

par suite,

$$x^2 = 10, \qquad x = 3,16.$$

Ainsi, même en opérant sous la pression de 3000^{atm}, on n'obtiendrait à l'équilibre qu'une quantité d'oxyde azoteux correspondant à 3^{atm} sur 3000^{atm}, soit donc un rendement de $\frac{1}{1000}$. S'il était possible de réaliser pratiquement ces conditions, 3000° et 3000^{atm}, et surtout si le refroidissement des gaz chauffés était assez rapide pour qu'une partie importante de l'oxyde azoteux échappât à la décomposition pendant ce refroidissement, on pourrait espérer mettre en évidence la formation synthétique de l'oxyde azoteux. Sans attacher une trop grande importance à la valeur absolue des nombres précédents et en ne tenant compte que de leur ordre de grandeur, on s'explique pourquoi l'azote et l'oxygène n'ayant jamais été soumis simultanément à l'action de hautes températures et de très hautes pressions, la formation synthétique du protoxyde d'azote n'ait pu jusqu'ici être manifestée.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chaleurs de formation de quelques silicates.* Note de MM. **D. Tschernobaeff** et **L. Wologdine**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Au cours de nos recherches sur la chaleur de formation des mélanges de SiO^2, Al^2O^3 et CaO analogues aux laitiers métallurgiques, nous avons remarqué quelques divergences entre les chiffres que nous avons obtenus et les données numériques qui ont été publiées antérieurement par l'un de

nous [1]. C'est pourquoi nous sommes résolus de reprendre l'étude des chaleurs des formations des silicates et silico-aluminates de chaux. La méthode employée est celle qui a servi à M. Tschernobaeff, consistant à brûler dans l'obus calorimétrique de M. Mahler les mélanges étudiés avec du charbon de bois. La différence entre la quantité de chaleur dégagée par la combustion de charbon et la quantité de chaleur observée réellement donne la chaleur de réaction cherchée.

Les chiffres obtenus réunis dans le Tableau suivant se rapportent à 3g de mélanges.

Numéros d'expériences.	Mélanges.	Chaleur des réactions.	
107.....	$CaCO^3 + SiO^2$ (sable de Fontainebleau)	483,3	moyenne 471,6
108.....	$CaCO^3 + SiO^2$ (sable de Fontainebleau)	459,9	
150.....	$CaCO^3 + SiO^2$ (cristal de roche)	484,2	moyenne 474,6
151.....	$CaCO^3 + SiO^2$ (cristal de roche)	465,1	
	Moyenne générale..................		473,1
136.....	$2CaCO^3 + SiO^2$ (sable de Fontainebleau)	622,3	
137.....	$2CaCO^3 + SiO^2$ (sable de Fontainebleau)	680,9	
153.....	$2CaCO^3 + SiO^2$ (sable de Fontainebleau)	656,1	
	Moyenne..................	653,1	
	Silico-aluminates de chaux (gehlénite).		
103.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin anglais, calciné de Kahlbaum)	480,7	
104.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin anglais, calciné de Kahlbaum	444,6	
146.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin anglais, calciné de Kahlbaum)	438,6	
147.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin anglais, calciné de Kahlbaum)	445,1	
	Moyenne..................	456,2	
130.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin de Sèvres de Poulenc frères)	440,5	
131.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin de Sèvres de Poulenc frères)	465,8	
132.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin de Sèvres de Poulenc frères)	407,6	
133.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 2SiO^2$ (kaolin de Sèvres de Poulenc frères)	438,9	
	Moyenne..................	437,1	

[1] *Revue de Métallurgie*, t. II, 1905, p. 729.

Numéros d'expériences.	Mélanges.	Chaleur des réactions.
105.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 + 2SiO^2$ (sable de Fontainebleau)	507,5
106.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 + 2SiO^2$ »	529,4
148.....	$3CaCO^3 + Al^2O^3 + 2SiO^2$ »	510,5
	Moyenne....................	515,6

En partant de ces mesures faites sur 3g de mélange, on peut par une simple proportion arithmétique calculer la chaleur de formation en partant du carbonate de chaux des différents silicates et silico-aluminates rapportée à un poids moléculaire du composé.

Les chiffres obtenus ainsi sont notablement différents de ceux que M. Tschernobaeff avait publiés autrefois, comme le montre le Tableau suivant :

	Chaleur des réactions pour une molécule du composé.	
Mélanges.	Nos expériences.	Expériences de M. Tschernobaeff.
$CaCO^3 + SiO^2$...............	—25,3	— 27,3
$2CaCO^3 + SiO^2$.............	—56,7	— 62,0
$3CaCO^3 + Al^2O^3\ 2SiO^2$......	—77,5	—116,8
$3CaCO^3 + Al^2O^3 + 2SiO^2$....	—89,9	—101,9

En défalquant des nombres ci-dessus la chaleur de décomposition du carbonate de chaux, soit $42^{\text{Cal}},7$ par molécule de $CaCO^3$, on trouve pour les chaleurs de formation, en partant de la chaux vive, les valeurs suivantes calculées d'après nos expériences actuelles :

$SiO^2 + CaO$........................	+17,4
$SiO^2 + 2CaO$.......................	+28,7
$2SiO^2, Al^2O^3 + 3CaO$................	+50,2
$2SiO^2 + Al^2O^3 + 3CaO$...............	+38,2
$SiO^2 + Al^2O^3$.......................	—12,0

La chaleur de formation du kaolin anhydre $2SiO^2, Al^2O^3$ serait donc négative, tandis que les anciennes expériences avaient conduit à une valeur positive.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux phosphures alcalins* (P^5M^2). Note de MM. **Louis Hackspill** et **Robert Bossuet**, présentée par M. H. Le Chatelier.

On connaît déjà deux phosphures de sodium et deux de potassium.

Tous ont été obtenus grâce aux métaux ammonium qui, traités par l'hydrogène phosphoré gazeux, fournissent PNa^3 et PK^3, comme l'a montré M. Joannis (1), et par le phosphore rouge en excès P^3Na et P^5K (Hugot) (2). Aucun composé défini n'a été isolé par union directe du phosphore avec le potassium ou le sodium, bien que cette réaction ait été étudiée par de nombreux chimistes (Gay-Lussac et Thénard, Berlé (3), Vigier (4), H. Rose (5), Magnus (6), Granger (7) qui sont unanimes à en signaler la violence.

Nous avons pu constater cependant qu'en opérant dans le vide sur des corps parfaitement purs, il était facile de réaliser la combinaison des quatre métaux alcalins avec le phosphore sans explosion ni même incandescence.

Voici comment l'on peut opérer :

2g ou 3g de métal et une grosse goutte de phosphore sont distillés successivement dans le tube de verre où doit se produire la réaction, le vide étant maintenu dans l'appareil entièrement en verre. La réaction commence à la température ordinaire, caractérisée par un léger échauffement. On sépare ensuite à la lampe les deux ampoules contenant primitivement les corps réagissants, et l'on chauffe électriquement entre 400° et 430°.

Tant que la masse noire formée contient du métal libre, ce dernier se volatilise avec rapidité et vient se condenser dans la partie froide du tube; l'émission de vapeur devient ensuite extrêmement lente, mais ne cesse qu'au bout de 100 à 150 heures. A ce moment le phosphure change de coloration et devient rouge brun (à la température de l'expérience). On peut alors le chauffer jusqu'au ramollissement du tube sans qu'il se décompose.

L'expérience répétée avec les différents métaux alcalins demande un temps plus ou moins long, mais donne des résultats comparables. Avec le sodium cependant, il est nécessaire de chauffer aux environs de 450°, et le tube est toujours légèrement attaqué.

---

(1) Joannis, *Comptes rendus*, t. 119, 1894, p. 557.

(2) Hugot, *Comptes rendus*, t. 121, 1895, p. 206; t. 126, 1898, p. 1719.

(3) Berlé, *Journ. pr. Chemie*, t. LXVI, 1855, p. 73.

(4) Vigier, *Bull. Soc. chim*, t. VII, 1861.

(5) H. Rose, *Pogg. Ann.*, t. XII, p. 547.

(6) Magnus, *Pogg. Ann.*, t. XVII, p. 527.

(7) Granger, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIV, p. 34.

Les quatre phosphures ont entre 0° et 100° la couleur et l'apparence du sulfure de cadmium; mais cette couleur varie avec la température; jaune très clair voisine du blanc dans l'azote liquide, elle se rapproche de celle du bioxyde de plomb à 450°. Vers 650° (tube en quartz) il y a commencement de fusion, mais avec décomposition et perte de phosphore. Dans un courant d'hydrogène, il y a déjà dégagement de phosphore vers 300° et formation d'un phosphure noir.

L'altération à l'air est rapide et se manifeste par un changement d'aspect et une forte odeur d'ail. L'action de l'eau est remarquable et mérite une étude plus approfondie; elle commence dès $-15°$ et il se forme surtout de l'hydrogène phosphoré solide, un peu de PH^3, un peu d'hydrogène, mais pas trace de P^2H^4. La composition des phosphures pourrait se déduire de cette action, mais il nous a paru préférable de transformer intégralement le phosphore en acide phosphorique par un traitement à l'acide azotique en tube scellé. Le phosphore était dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie, et le poids de métal alcalin déduit de celui du platine provenant du chloroplatinate. Voici quelques résultats :

Phosphure de cæsium.

	Trouvé.	Calculé pour P^5Cs^2.
Phosphore	37,03	36,83
Cæsium	63,42	63,17

Phosphure de rubidium.

	Trouvé.	Calculé pour P^5Rb^2.
Phosphore	47,13	47,69
Rubidium	52,29	52,31

Phosphure de potassium.

	Trouvé.	Calculé pour P^5K^2.
Phosphore	66,88	66,44
Potassium	33,30	33,56

Phosphure de sodium.

	Trouvé.	Calculé.
Phosphore	76,01	77,07
Sodium	»	22,93

On doit donc adopter pour les quatre combinaisons la formule P^5M^2.

La densité de ces corps pulvérulents et très attaquables n'est pas facile

à déterminer avec exactitude. Tout ce que nous pouvons dire pour le moment, c'est que la densité de P^5Rb^2 est voisine de 2,5, celle de P^5K^2 voisine de 2, et celle de P^5Na^2 supérieure à ce nombre.

En résumé, en combinant directement dans le vide le phosphore à un excès de métal alcalin et chauffant au-dessus de 400°, on obtient d'abord un corps noir qui se décompose lentement en perdant du métal, pour donner finalement un phosphure dont la formule P^5M^2 est identique pour le cæsium, le rubidium, le potassium et le sodium. Ces corps se présentent sous l'aspect d'une poudre jaune très altérable à l'air.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le poids atomique véritable de l'argent, tiré des travaux de laboratoire de tout un siècle.* Note de M. **G.-D. Hinrichs**, présentée par MM. Armand Gautier et Georges Lemoine.

Le poids atomique d'un grand nombre des éléments dépend de la valeur du poids atomique de l'argent, la matière étalon secondaire [1]. D'après toutes nos recherches, cette valeur est 108 exactement.

D'après Stas la valeur serait 107,93, dont l'écart ε est $-\frac{70}{1000}$; d'après l'école Néo-Stas (Harvard) cet écart serait $-\frac{120}{1000}$ au moins [2]. Dernièrement on avoue [3] que cette valeur est incertaine encore, « *ce qui fait de la confusion et de l'incertitude dans toute la Table des poids atomiques* ».

Pour reconnaître s'il y a encore une possibilité de doute sur cette question fondamentale, nous avons, une fois de plus, soigneusement revu tous les travaux de laboratoire directement entrepris pour la détermination du poids atomique de l'argent. Ces travaux sont limités aux réactions n°s 6, 26, 46, 110, de notre Table publiée en 1909 [4], lesquelles nous ont donné 393 écarts : c'est très près de 100 écarts pour chaque réaction employée. Ce nombre est sans pareil dans la chimie de précision; si toutes les 340 réactions employées dans les laboratoires avaient été travaillées

(1) *Comptes rendus*, t. **118**, 1894, p. 528. Pour la fixation du poids atomique de l'argent, voir *Comptes rendus*, t. **146**, 1908, p. 971; t. **147**, 1908, p. 1302; t. **149**, 1909, p. 124; t. **151**, 1910, p. 513.

(2) *Journal Am. Chem. Soc.*, 1909, p. 20.

(3) *Journal Am. Chem. Soc.*, 1910, p. 4.

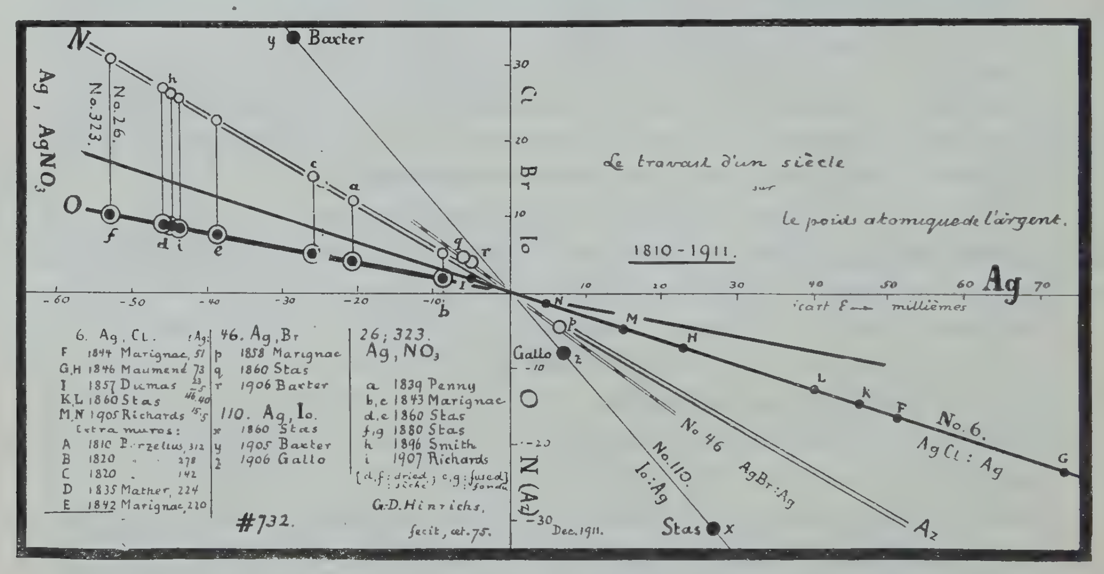
(4) *Comptes rendus*, t. **148**, 1909, p. 1760, et *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1909, p. 732. Les numéros sont marqués sur le graphique.

autant de fois, nous aurions 34 000 déterminations d'écarts, c'est-à-dire de poids atomiques de haute précision.

La petite Table suivante donne une idée de l'étendue de ces travaux par le nombre de déterminations faites et le poids (en grammes) d'argent employé. La dernière ligne donne le poids moyen pour une détermination. Les écoles successives sont caractérisées par ces nombres.

Chimiste....	Stas.	Marignac.	Harvard.	Autres.	Gallo.	Total.
Nombre.......	32	17	78	30	24	181
Poids total.....	3717	996	479	244	6	5482
Poids moyen...	116	58	6	9	$\frac{1}{4}$	30

Il est impossible de donner la Table complète de ces 393 écarts dans une Note; mais nous les avons représentés dans le graphique ci-dessous, à l'échelle d'un millimètre pour l'unité des écarts, c'est-à-dire avec le mètre



La lettre *g* devrait paraître près de *h*, les résultats pour *h* et *g* étant identiques.

comme unité des poids atomiques. Le poids atomique de l'argent s'étend donc, dans cette figure, à gauche de l'origine, à une distance de 108^{m} ; de même le poids atomique de l'iode s'étend en bas de l'origine sur l'axe vertical jusqu'à 127^{m}. Pour le chlore, cette longueur est 35^{m},5 ; pour l'oxygène, 16^{m} ; pour l'azote, 14^{m}. Il faut se rappeler ces dimensions énormes pour juger de la vraie grandeur des écarts représentés dans notre graphique.

Le graphique montre que tous les écarts sont très petits en comparaison

des poids atomiques eux-mêmes et sont placés assez symétriquement autour de l'origine pour donner zéro comme moyenne de tous les écarts, démontrant ainsi que les poids atomiques absolus sont les vrais poids atomiques établis par ces quatre cents déterminations de haute précision faites pendant tout un siècle dans les laboratoires du monde entier.

La même figure montre encore le rapprochement continu des déterminations expérimentales vers l'origine ou bien l'écart zéro, notamment pour la réaction n° 6, avec le chlorure d'argent ([1]). Pour l'iodure (n° 110), le travail de Stas a été complété d'une manière très remarquable par celui de Baxter : même grandeur des écarts, mais de signe contraire. Pour l'azotate (n° 26), les écarts résiduels sont l'expression du fait, déjà reconnu par Stas, que ce composé n'est pas rigoureusement constant ; séché (d, f) et fondu (e, g coïncident avec h) les poids varient, pour le même chimiste (Stas), de plus de dix millièmes et nous avons reconnu des erreurs systématiques très considérables ([2]). Néanmoins, les résultats obtenus forment un complément assez symétrique de la réaction n° 6, pour laquelle les écarts sont longtemps positifs, tandis que pour le n° 26, ils sont négatifs. Voici évidemment une légère erreur constante de ces deux procédés chimiques.

Il paraît donc acquis à la Science que la matière étalon secondaire, l'argent, a le poids atomique 108 exactement, le poids atomique de la matière étalon, le diamant, étant posé $C = 12$ exactement, d'où nous avons obtenu, il y a longtemps déjà, pour l'oxygène 16 exactement.

MÉTALLURGIE. — *Sur l'influence du recuit sur les bronzes de frottement écrouis.* Note de MM. **Portevin** et **Nusbaumer**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Au cours de recherches sur l'usure des bronzes de frottement, nous nous sommes trouvés en présence de phénomènes d'usure anormale qui nous ont conduits d'une part à les expliquer par la présence d'une pellicule superficielle écrouie et d'autre part à examiner l'influence du recuit sur les bronzes écrouis.

Si l'on étudie l'usure d'éprouvettes cylindriques de différents alliages de

([1]) *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 59 ; t. 149, 1909, p. 107.

([2]) Hinrichs, *True atomic weights*, 1894, p. 75-88 et ailleurs plus récemment.

cuivre et d'étain [1] en appuyant sous une pression donnée ces éprouvettes sur la surface d'un disque en acier dur (dureté Brinell 444) de 1^m de circonférence tournant à 3200 tours par minute, dans des conditions de graissage et de températures maintenues constantes, on peut, dans la majorité des cas, tracer une courbe continue représentant l'usure (mesurée en millimètres) en fonction de la pression (évaluée en kilogrammes par centimètre carré); mais, par contre, on observe parfois des périodes d'usure nulle pendant 2 ou 3 millions de tours suivies d'un effondrement brusque, c'est-à-dire d'une usure de $0^{mm},5$ en moins d'une seconde.

En examinant au microscope, après un léger polissage et attaque au chlorure ferrique, la surface de frottement des éprouvettes ayant présenté une période d'usure nulle, on ne remarque rien d'anormal; on observe les constituants α et δ en proportions variables avec la teneur en étain [1], mais si l'on fait subir un recuit de 30 minutes à 600° C., le constituant α apparaît formé de polyèdres maclés très nets; un nouveau polissage suivi d'attaque fait disparaître cet aspect, montrant ainsi que cette structure n'appartenait qu'à la couche superficielle de l'échantillon. Ceci donne à penser que cette couche superficielle avait, lors de l'essai, subi un fort écrouissage, la rendant, pendant un certain temps, résistante à l'usure et que cet écrouissage avait, lors du recuit, favorisé la cristallisation et la formation de macles.

Pour vérifier cette hypothèse, on a pris un morceau de bronze à 14,42 pour 100 Sn et 0,015 de P, bronze sur lequel les phénomènes de non-usure avaient été particulièrement nets; ce morceau de $25 \times 20 \times 40^{mm}$ fut scié en deux; l'une des moitiés fut écrasée au marteau sur une enclume, de façon à réduire à 12^{mm} l'épaisseur primitive de 20^{mm}; l'échantillon martelé et l'autre resté intact, examinés au microscope, ne présentèrent rien de particulièrement intéressant, à part la déformation des constituants dans l'un. Ils furent tous deux recuits ensemble à 600° pendant 30 minutes dans un bain de sel en les préservant soigneusement de toute oxydation. Après ce traitement, l'échantillon non martelé présentait les mêmes structures qu'auparavant. Au contraire, l'échantillon écroui par martelage laissait voir des polyèdres maclés pareils à ceux observés dans la couche superficielle des bronzes recuits dans les mêmes conditions après une période de non-usure.

On voit donc que, d'une part, la cristallisation et la formation de macles par recuit sont favorisées dans les bronzes par un écrouissage préalable;

---

[1] Les bronzes expérimentés renfermant de 5 à 20 pour 100 d'étain, une première série sans phosphore, une seconde avec des teneurs en phosphore variant de 0,011 à 0,020 pour 100, ils ont été essayés bruts découlés.

fait qui a été signalé à diverses reprises pour d'autres métaux et alliages (¹) et que ce phénomène a trouvé son application comme moyen d'investigation pour s'assurer que les périodes de non-usure observées dans nos essais d'usure correspondent à la formation d'une pellicule superficielle écrouie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les composés bromés des alcaloïdes du* Peganum harmala *et de leurs dérivés basiques*. Note de M. V. **Hasenfratz**, présentée par M. A. Haller.

Les graines du *Peganum harmala* (Zygophyllées) renferment deux alcaloïdes : la harmaline $C^{13}H^{14}N^2O$, découverte par Göbel, et la harmine $C^{13}H^{12}N^2O$, isolée par Fritzsche. Ces substances furent étudiées par O. Fischer et ses collaborateurs Täuber et Buck. Ils montrèrent que la harmine et la harmaline, oxydées par l'acide chromique en présence d'acide acétique, donnent naissance au même acide bibasique, l'acide harmique $C^8H^6N^2(CO^2H)^2$. Par distillation dans le vide, cet acide perd deux molécules d'anhydride carbonique et se transforme en apoharmine (²) $C^8H^8N^2$ qui constitue évidemment le noyau azoté des alcaloïdes du *Peganum harmala*. L'apoharmine est une base secondaire, car sa combinaison avec l'iodure de méthyle se décompose par la potasse en méthylapoharmine (³) $C^8H^7N^2CH^3$.

Nous avons réussi à préparer les dérivés monobromés de ces différentes bases et à isoler le dérivé dibromé de la harmine, encore inconnus.

O. Fischer avait bien signalé que la harmine, en solution sulfurique étendue, donne avec l'eau de brome un précipité amorphe rouge orangé qu'il considère comme la tétrabromoharmine $C^{13}H^{12}N^2OBr^4$; ce composé perdrait tout son brome sous l'action de l'alcool bouillant, en régénérant la harmine. Traitée par le brome, dans les mêmes conditions que la harmine, l'apoharmine conduirait à la tétrabromoapoharmine $C^8H^8N^2Br^4$. Toutefois Fischer ne poursuivit pas ces recherches.

(¹) Osmond et Cartaud, *Les enseignements scientifiques du polissage* (*Revue générale des Sciences*, t. XVI, p. 51-65); *La cristallographie du fer* (*Revue des Métaux*, t. III, 1906, p. 678). — Charpy, *Sur la maladie de l'écrouissage dans l'acier* (*Revue des Métaux*, t. VII, 1910, p. 655).

(²) Otto Fischer, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 638, 640.

(³) Otto Fischer, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXX, p. 2488.

A ces deux produits bromés amorphes, il faut ajouter six nouveaux dérivés cristallisés, dont l'étude fait l'objet de cette Note.

Dérivés monobromés de substitution. — Nous avons fait agir le brome en présence d'acide acétique, sur la harmaline, la harmine, l'apoharmine et la méthylapoharmine ; dans ces conditions expérimentales, il se forme les bromhydrates des dérivés monobromés substitués. La réaction, pour la harmaline, par exemple, peut s'exprimer de la manière suivante :

$$C^{13}H^{14}N^2O + 2Br = C^{13}H^{13}N^2OBr, HBr.$$

Les bromhydrates ainsi formés sont décomposés par la potasse qui met en liberté les bases monobromées correspondantes. Celles-ci sont des substances bien cristallisées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud et elles se combinent aux acides pour former des sels.

Bromoharmaline $C^{13}H^{13}N^2OBr$. — On dissout la harmaline ($1^{mol.}$) dans l'acide acétique et l'on ajoute à la liqueur une solution de brome ($1^{mol.}$) dans le même dissolvant. Il se forme un précipité jaune, cristallin, de bromhydrate de bromoharmaline qu'on purifie par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool faible. Sa solution alcoolique, décomposée par l'ammoniaque, laisse déposer de fines aiguilles blanches de *bromoharmaline* $C^{13}H^{13}N^2OBr$ (P. F. 195°). Cette base bromée donne un chlorhydrate jaune bien cristallisé $C^{13}H^{13}N^2OBr, HCl + 2H^2O$ et un chloroplatinate $(C^{13}H^{13}N^2OBr, HCl)^2PtCl^4$.

Bromoharmine et *isobromoharmine* $C^{13}H^{11}N^2OBr$. — Le précipité, résultant de l'action du brome sur la harmine en milieu acétique, est un mélange de deux bromhydrates, correspondant à deux bases monobromées isomères. On dissout ce précipité dans l'eau bouillante ; la liqueur obtenue se prend, par refroidissement, en une gelée épaisse. Chauffée vers 50°, cette masse redevient fluide, mais il reste, non dissoutes, des aiguilles jaune clair qu'on recueille en filtrant la liqueur tiède : c'est le bromhydrate d'isobromoharmine. Le liquide, évaporé au bain-marie, laisse un résidu solide qu'on fait cristalliser dans l'alcool absolu : c'est le bromhydrate de bromoharmine.

Ces deux sels, ainsi isolés, décomposés par l'ammoniaque en présence d'alcool, fournissent les bases correspondantes : la *bromoharmine* $C^{13}H^{11}N^2OBr$ (P. F. 275°), prismes orthorhombiques incolores, très réfringents et l'*isobromoharmine* $C^{13}H^{11}N^2OBr$ (moins abondante), P. F. 203°, longues aiguilles incolores. Les sels de bromoharmine, qu'on peut obtenir cristallisés dans l'alcool absolu, forment une gelée épaisse quand on laisse refroidir leurs solutions dans l'eau bouillante ; ceux d'isobromoharmine cristallisent très bien dans ce dernier dissolvant. Les chloroplatinates de ces deux bases $(C^{13}H^{11}N^2OBr, HCl)^2PtCl^4$ sont des précipités cristallins de couleur rouge orangé.

Bromoapoharmine $C^8H^7N^2Br$ et *bromométhylapoharmine* $C^8H^6N^2CH^3Br$. — Ces bases ont été obtenues comme les précédentes. La *bromoapoharmine* cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores fondant à 229°. La *bromométhylapoharmine*

forme des aiguilles incolores, P. F. 196°. Nous avons préparé les bromhydrates et chloroplatinates de ces deux bases bromées.

Dérivé dibromé de la harmine. — Nous venons de voir que le brome, en présence d'acide acétique, forme avec la harmine deux dérivés monobromés isomères. Toute autre est l'action de l'eau de brome sur une solution de harmine dans l'acide sulfurique étendu. Il se dépose la tétrabromoharmine, précipité rouge orangé amorphe, qui, d'après O. Fischer (¹), perd tout son brome par ébullition avec l'alcool. Or, nous avons constaté que cette substance, en suspension dans l'eau bouillante faiblement alcoolisée, se dissout lentement et que la solution laisse déposer, par refroidissement, de fines aiguilles à peine colorées en jaune. Ce produit renferme trois atomes de brome et a les propriétés d'un bromhydrate. Sa solution dans l'alcool chaud est décomposée par l'ammoniaque. Il se dépose, à froid, de longues aiguilles incolores qui ont la composition d'un dérivé disubstitué de la harmine, la *dibromoharmine* $C^{13}H^{10}N^2OBr^2$, P. F. 209°.

Nous pouvons donc admettre que la tétrabromoharmine de O. Fischer est le dibromhydrate de dibromoharmine, d'après l'équation

$$C^{13}H^{12}N^2O + 4Br = C^{13}H^{10}N^2OBr^2, 2HBr.$$

Ce sel, par l'eau bouillante, se transforme en bromhydrate $C^{13}H^{10}N^2OBr^2, HBr$ qui permet d'isoler la dibromoharmine $C^{13}H^{10}N^2OBr^2$.

Tous les dérivés monobromés et la dibromoharmine que nous avons préparés et analysés sont des bases monacides. Leurs solutions dans les acides étendus ne sont pas fluorescentes, tandis que celles de harmine et de harmaline le sont très fortement. La harmine, la harmaline et l'apoharmine sont des bases secondaires : il en est de même des dérivés bromés correspondants. Ceux-ci s'unissent en effet à l'iodure de méthyle pour former des composés cristallisés décomposables par la potasse. Il résulte de cette propriété que, dans les molécules des bases bromées, le brome est fixé au carbone et non à l'azote.

En résumé, d'après mes recherches, la harmaline, la harmine, l'apoharmine et la méthylapoharmine forment aisément des dérivés bromés monosubstitués par l'action du brome en solution acétique, tandis que l'eau de brome donne avec la harmine le dérivé dibromé correspondant.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la potasse sur l'acétal tétrolique.* Note de M. **P.-L. Viguier**, présentée par M. A. Haller.

L'action de la potasse sèche ou alcoolique concentrée sur l'acétal bromocrotonique donne, outre l'acétal tétrolique que j'ai d'abord préparé par

(¹) O. Fischer, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 638.

cette méthode [1], divers produits secondaires. Parmi eux se trouve un composé acétylénique vrai dont la formation s'explique difficilement *a priori :* j'ai réussi à préciser les circonstances de formation de ce corps, et probablement sa constitution.

Ce composé résulte de l'action de la potasse sèche ou du sodium sur l'acétal tétrolique à 150°-200°; dans les deux cas il y a, en même temps, *mise en liberté d'alcool*. L'action du sodium ayant l'inconvénient d'introduire des produits d'hydrogénation difficiles à séparer, il est préférable d'employer la potasse :

Dans un ballon relié à un réfrigérant, plongé dans un bain à 180°-200°, et contenant de la potasse (titrant 80 pour 100 de KOH) fondue à cette température, on introduit, goutte à goutte, de l'acétal tétrolique en agitant continuellement. Il distille un liquide presque incolore; une très petite quantité de produits goudronneux reste dans le ballon, de sorte que le poids du liquide distillé est à peine inférieur au poids d'acétal tétrolique employé. Ce liquide est ensuite fractionné, ce qui donne d'abord, à 78°-80°, de l'alcool; puis on atteint rapidement 125° et l'on recueille, jusqu'à 140°, la portion principale; enfin il distille, au delà de 160°, un peu d'acétal tétrolique et probablement d'acétal éthoxycrotonique.

La portion 125°-140° est fractionnée de nouveau; on en tire finalement un liquide d'odeur pénétrante spéciale, bouillant à 126°-130°. La distillation sous pression normale semblant l'altérer un peu, on l'a redistillé sous pression réduite : il bout à 29°-33° sous 16^{mm}; $d_{19°,5} = 0,862$; $n^{D}_{19°,5} = 1,462$. Incolore au moment de sa préparation, il ne tarde pas à se colorer en rouge orangé.

Des analyses et une mesure cryoscopique ne laissent pas d'autre formule possible que C^6H^8O; celle-ci concorde d'ailleurs avec l'hypothèse, suggérée par la préparation, suivant laquelle ce corps dérive de l'acétal tétrolique par perte d'une molécule d'alcool.

L'étude du corps conduit d'autre part aux résultats suivants :

1° Le corps précipite en blanc le nitrate d'argent ammoniacal, en jaune le chlorure cuivreux. Ces précipités sont explosifs; le dérivé argentique, analysé, correspond bien à la formule C^6H^7OAg.

2° Le corps est rapidement hydrolysé à froid par les acides dilués. La solution obtenue a une odeur très piquante (rappelant celle de l'aldéhyde tétrolique), elle réduit le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling. Mais, de plus, cette solution, abandonnée à elle-même, perd peu à peu son odeur en

---

[1] P.-L. Viguier, *Comptes rendus*, t. 149, p. 404.

même temps qu'il s'y précipite un corps cristallisé en fines aiguilles; par son aspect, ses dissolvants et son point de fusion (163°), ce dernier corps est identique au *triacétylbenzène*.

Les propriétés précédentes conduisent à supposer, pour le corps étudié, la constitution

$$CH \equiv C - CH = CH(OC^2H^5),$$

d'après laquelle l'hydrolyse donnerait d'abord l'aldéhyde

$$CH \equiv C - CH^2 - CHO$$

(d'odeur piquante); puis celle-ci, fixant ensuite de l'eau sur sa liaison acétylénique, donnerait l'aldéhyde acétylacétique $CH^3 - CO - CH^2 - CHO$, dont la polymérisation spontanée conduit, comme on le sait, au triacétylbenzène. On constate d'ailleurs qu'une goutte du corps étudié, ajoutée à une solution alcoolique de chlorure ferrique, donne *peu à peu*, *mais pas immédiatement*, la coloration rouge foncé caractéristique du groupement $- CO - CH^2 - CO -$.

L'isolement de l'aldéhyde $CH \equiv C - CH^2 - CHO$ dans l'hydrolyse précédente semblant devoir être très difficile, j'ai essayé seulement jusqu'ici d'en obtenir des dérivés, ce qui vérifierait la constitution ci-dessus.

Sans entrer ici dans les détails opératoires habituels, je me bornerai à indiquer qu'à partir de l'*hydroxylamine* je n'ai pas pu isoler d'oxime, mais de l'*α-méthylisoxazol*. De même, en faisant agir le corps, hydrolysé par l'acide sulfurique dilué, sur une solution contenant de la *semicarbazide libre*, j'ai obtenu la *méthylpyrazolcarbonamide* décrite récemment (¹). Dans ces deux cas le produit d'hydrolyse se comporte donc comme l'aldéhyde acétylacétique.

Mais on obtient un résultat tout autre en agitant le corps étudié avec une solution aqueuse de *chlorhydrate de semicarbazide*. Le précipité pulvérulent qui se forme, purifié par des cristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique (aiguilles), fond en se décomposant vers 165°; l'analyse lui donne la formule brute $C^5H^8ON^3Cl$, qui est celle de la semicarbazone d'une aldéhyde C^4H^5OCl. On vérifie d'ailleurs bien qu'en distillant cette semicarbazone avec de l'acide sulfurique dilué, une aldéhyde chlorée est mise en liberté: on recueille un liquide d'odeur irritante, tenant en suspension des gouttes huileuses; ce liquide a des propriétés réductrices énergiques, il colore le réactif de Schiff; additionné de nitrate d'argent, il ne précipite d'abord rien, mais à chaud, en présence d'acide azotique, on obtient du chlorure d'argent.

Dans le cas actuel, il semble donc que l'aldéhyde $CH \equiv C - CH^2 - CHO$ ait fixé une molécule d'acide chlorhydrique pour donner l'aldéhyde C^4H^5OCl: la constitution de cette dernière ne pourra être établie que par une étude plus approfondie.

(¹) P.-L. Viguier, *Comptes rendus*, t. 153, p. 955.

En définitive ces faits, compatibles avec la constitution admise, n'en donnent pas de preuve nouvelle. Mais on peut en déduire que l'aldéhyde $CH \equiv C - CH^2 - CHO$, encore inconnue, se distinguera vraisemblablement de son isomère tétrolique par une aptitude plus grande encore à réagir par sa fonction acétylénique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'acide glycérophosphorique obtenu par éthérification de la glycérine au moyen de l'acide phosphorique ou du phosphate monosodique.* Note de M. **P. Carré**, présentée par M. A. Haller.

Il y quelques années, j'ai isolé (¹), des produits d'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique, un acide glycérophosphorique, auquel j'ai attribué la constitution α $PO(OH)^2(O.CH^2.CHOH.CH^2OH)$. Je montrais, en outre, que la solution aqueuse de cet acide ne peut être concentrée au delà de la composition $2PO(OH)^2(OC^3H^7O^2) + H^2O$, à partir de laquelle il commence à se transformer en diéther; et je préparais (²) un certain nombre de sels d'alcaloïdes cristallisés de cet acide, en particulier son sel neutre de brucine, fusible à 181°, cristallisant avec $9H^2O$.

Or, on conçoit que l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique puisse donner naissance (abstraction faite des diéthers PO^4R^2H et des triéthers PO^4R^3) aux acides glycérophosphoriques α et β

$$PO(OH)^2(O.CH^2CHOH.CH^2OH) \quad \text{et} \quad PO(OH)^2[O.CH(CH^2OH)^2].$$

Afin de voir si, à côté de l'acide α, l'éthérification directe donne aussi de l'acide β, F. Tutin et Hahn (³) ont comparé le sel neutre de brucine, préparé au moyen du produit de l'éthérification directe, aux sels neutres de brucine obtenus, l'un au moyen du produit d'éthérification de la dichlorhydrine dissymétrique par l'acide phosphorique, l'autre au moyen du composé formé dans l'action du pentachlorure de phosphore sur la dichlorhydrine symétrique. L'éthérification directe les a conduits à un sel neutre de brucine fusible à 157°-158°, cristallisant avec $7H^2O$, que je n'ai pu reproduire. L'éthérification de la dichlorhydrine dissymétrique, qui, suivant eux, doit se produire suivant la réaction

$$PO^4H^3 + CH^2OH - CHCl - CH^2Cl = H^2O + PO(OH)^2(O.CH^2CHCl.CH^2Cl),$$

(¹) P. Carré, *Comptes rendus*, t. 138, 1904, p. 47.
(²) P. Carré, *Thèse*, 1905, p. 33.
(³) Tutin et Hahn, *Chem. Soc.*, t. LXXXIX, 1906, p. 1749.

les conduit, après hydrolyse des groupements halogénés, à un sel neutre de brucine fondant également à 157°-158° et cristallisant avec 9 H^2O. Le sel de brucine, obtenu au moyen du produit de réaction du pentachlorure de phosphore sur la dichlorhydrine symétrique, cristallise avec 11,5 H^2O et correspondrait à l'acide β-glycérophosphorique. Ils concluent de ces résultats que le produit de l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique est un mélange d'acides glycérophosphoriques α et β. On comprend difficilement comment un sel à 7 H^2O puisse être un mélange de sels à 9 et 11,5 H^2O. De plus, lorsqu'on cherche à éthérifier les chlorhydrines de la glycérine par l'acide phosphorique, il se produit un dégagement notable d'acide chlorhydrique. La réaction ci-dessus ne peut donc servir à démontrer la constitution de l'acide α-glycérophosphorique.

Plus récemment, Paolini (1) indique avoir préparé de l'acide glycérophosphorique anhydre et du glycérophosphate neutre de brucine à 7 H^2O au moyen du glycérophosphate de soude de Poulenc (2). Il en conclut que l'éthérification de la glycérine par le phosphate monosodique fournit de l'acide β-glycérophosphorique. L'obtention d'acide glycérophosphorique anhydre, même β, m'ayant paru surprenante, j'ai repris les expériences de Paolini.

Le glycérophosphate de soude, préparé selon les indications de Poulenc (2), a été transformé en acide glycérophosphorique par la méthode antérieurement indiquée (3). L'acide ainsi obtenu est identique à celui qui provient de l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique. Comme lui, il ne peut être concentré au delà de la composition $2PO(OH)^2(OC^3H^7O^2) + H^2O$ sans se transformer en diéther. Il fournit aussi un sel neutre de brucine cristallisant avec 9 H^2O lorsqu'on évapore la solution à froid dans le vide et identique au sel déjà décrit (*loc. cit.*); lorsqu'on évapore la solution à chaud, ce dernier subit une déshydratation partielle et donne un sel cristallisé avec 4 H^2O ; ces deux hydrates perdent facilement leur eau de cristallisation à 100°; le sel anhydre fond à 181°. Les mêmes sels de brucine s'obtiennent par double décomposition entre le sulfate de brucine et le glycérophosphate de baryum préparé au moyen du glycérophosphate de soude de Poulenc. Dans aucun cas je n'ai pu obtenir le sel à 7 H^2O de Paolini.

Lorsqu'on analyse les différentes portions de la cristallisation du glycérophosphate de brucine préparé au moyen des produits d'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique ou par le phosphate monosodique, on constate que les dernières seules donnent des chiffres un peu moins bons pour le dosage de l'eau.

La majeure partie du produit d'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique ou par le phosphate monosodique est donc constituée par un acide glycérophosphorique dont le sel neutre de brucine forme deux hydrates à 9 et à 4 H^2O et fond à 181° lorsqu'il est anhydre. Nous allons montrer que cet acide est bien le dérivé α.

Lorsqu'on chauffe plusieurs heures au bain-marie une solution aqueuse de monobromhydrine α de la glycérine (3^{mol}) avec le phosphate d'argent (1^{mol}), il se produit

---

(1) Paolini, *Atti R. Accad. Lincei*, t. XX, 1911, p. 807.

(2) Poulenc, Brevet n° 208700, 15 avril 1909, *Centr. Bl.* (I), 1909, p. 1520.

(3) P. Carré, *Comptes rendus*, t. 138, 1904, p. 47.

une réaction analogue à celle utilisée par Cavalier ([1]) pour préparer les phosphates neutres de méthyle, d'éthyle et d'allyle. Il se forme d'abord un éther neutre

$$PO^4Ag^3 + 3CH^2OH - CHOH - CH^2Br = 3AgBr + PO(O.CH^2.CHOH.CH^2OH)^3$$

instable, qui s'hydrolyse facilement en mono-éther suivant la réaction

$$PO(O.CH^2.CHOH.CH^2OH)^3 + 2H^2O$$
$$= 2CH^2OH.CHOH.CH^2OH + PO(OH)^2(O.CH^2.CHOH.CH^2OH).$$

On filtre le bromure d'argent et l'on sépare l'acide glycérophosphorique ainsi qu'il a déjà été indiqué ([1]). Or, cet acide qui possède indiscutablement la constitution α donne un sel neutre de brucine en tous points identique au précédent.

Il résulte de ce qui précède que l'éthérification de la glycérine par l'acide phosphorique ou par le phosphate monosodique fournit en majeure partie de l'acide α-glycérophosphorique. Ces faits sont comparables à ceux observés par Hanriot ([2]) dans l'éthérification de la glycérine par une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique, éthérification qui donne principalement de la monochlorhydrine α avec une petite quantité seulement de monochlorhydrine β.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la potasse caustique sur les alcools secondaires; diagnose des alcools primaires et secondaires de poids moléculaire élevé.* Note de M. **Marcel Guerbet**, présentée par M. E. Jungfleisch.

Dans une Communication récente à l'Académie ([3]), j'ai montré que les alcools primaires, chauffés vers 230° avec de la potasse caustique, se transforment en acides correspondants et que, pour les termes élevés, la transformation est intégrale.

Dans les mêmes conditions, les alcools secondaires se comportent tout autrement. Si une très petite partie de l'alcool mis en réaction est oxydée par la potasse et donne naissance à des acides, la plus grande partie se transforme en alcools deux et trois fois plus condensés.

Par exemple, avec l'alcool isopropylique $CH^3-CHOH-CH^3$, on obtient ainsi une petite quantité des acides acétique et formique, mais

---

([1]) Cavalier, *Thèse*, 1898, p. 17, 32 et 61.

([2]) Hanriot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 62, 73.

([3]) *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 1487.

surtout le méthylisobutylcarbinol $CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CHOH-CH^3$, résultant de la condensation de deux molécules d'alcool isopropylique, et le diméthyl-2.4-heptanol-6 :

$$(CH^3)^2=CH-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CHOH-CH^3$$

formé par la condensation de trois molécules d'alcool isopropylique.

Cette réaction de condensation, qui est de beaucoup la plus importante, s'explique de la manière suivante :

Dans une première phase, l'alcool isopropylique, s'unissant à la potasse caustique, donne le dérivé potassé de cet alcool avec départ d'une molécule d'eau. Puis, dans une seconde phase, ce dérivé potassé réagit sur l'alcool isopropylique en donnant, comme je l'ai montré antérieurement (¹), le méthylisobutylcarbinol et une molécule de potasse :

$$CH^3-CHOK-CH^3+CH^3-CHOH-CH^3$$
$$=CH^3-CH(CH^3)-CH^2-CHOH-CH^3+KOH.$$

Enfin, le dérivé sodé du méthylisobutylcarbinol se condense de même avec une autre molécule d'alcool isopropylique pour donner le diméthyl-2.4-heptanol-6.

Quant à la réaction la moins importante, la formation d'une petite quantité des acides acétique et formique, elle consiste dans l'oxydation de l'alcool isopropylique par la potasse caustique avec scission de la molécule.

Cette réaction est en tout semblable, pour cet alcool, avec celle que donnent avec lui les autres oxydants, par exemple le mélange chromique; mais ce fait est dû à la simplicité de sa formule. En effet, l'alcool butylique secondaire ou l'alcool caprylique ne donnent pas, sous l'action de la potasse caustique, les mêmes acides qu'ils produisent sous l'action du mélange chromique. Tandis que ce réactif transforme l'alcool butylique secondaire $CH^3-CH^2-CHOH-CH^3$ uniquement en acide acétique et l'alcool caprylique $CH^3-(CH^2)^5-CHOH-CH^3$ en acides acétique et hexylique normal, la potasse produit, avec le premier de ces alcools, les acides formique et propionique et, avec le second, les acides formique et heptylique normal.

Parmi les réactions actuellement employées à la diagnose des alcools primaires et secondaires, seule celle de Chancel (²) est applicable aux termes élevés. La manière différente dont se comportent ces deux sortes d'alcools lorsqu'on les chauffe durant 16 heures en tubes scellés vers 230° avec leur poids de potasse, fournit une seconde méthode pour reconnaître si un alcool donné de poids moléculaire élevé est primaire ou secondaire. L'alcool est-il

(¹) *Comptes rendus*, t. 149, 1909, p. 129.
(²) *Comptes rendus*, t. 100, p. 601.

primaire, il se transforme intégralement en sel de potasse de l'acide correspondant, sel entièrement soluble dans l'eau. Est-il secondaire, il ne donne qu'une très petite proportion d'acides et la plus grande partie, restant inaltérée ou se transformant en alcools plus condensés, vient surnager lorsqu'on reprend par l'eau le produit de la réaction.

Mes expériences ont porté sur les alcools isopropylique, butylique secondaire et caprylique.

L'*alcool isopropylique* a été chauffé en tubes scellés à 200°-205° pendant 16 heures avec son poids de potasse caustique. Chaque tube contenait 10g d'alcool. Il s'est produit de l'hydrogène et un peu d'un carbure absorbable par le brome.

Le contenu des tubes, traité par l'eau, puis saturé de gaz carbonique, fournit un liquide séparé en deux couches : une couche huileuse contenant les alcools, une couche aqueuse très alcaline contenant les acides.

La couche huileuse est constituée par de l'alcool isopropylique qui n'a pas réagi et qui distille avant 90°, et par deux autres alcools dont l'un bout à 130°-131° et l'autre à 194°-195°. Le premier a pour formule $C^6H^{14}O$; sa densité à 0° est 0,8292; le second répond à la formule $C^9H^{20}O$; sa densité à 0° est 0,8801. Ce sont là les propriétés du méthylisobutylcarbinol et du diméthyl-2.4-heptanol-6 dont j'ai déjà observé la formation dans l'action de l'alcool isopropylique sur son dérivé sodé.

La solution aqueuse contenant les acides est saturée presque complètement par l'acide sulfurique, puis essorée pour la séparer d'un précipité de silice et de silicates provenant de l'attaque du verre des tubes scellés par la potasse; enfin, après addition d'un excès d'acide sulfurique, elle est distillée. Le distillat renferme en petite quantité les acides formique et acétique.

L'*alcool butylique secondaire* a été traité comme l'alcool isopropylique, sauf que les tubes scellés ont été chauffés à 220°-230°. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'hydrogène.

En traitant comme ci-dessus le produit de la réaction, on a recueilli deux alcools qui présentent la composition et les propriétés des alcools dibutylique secondaire $C^8H^{18}O$ et tributylique secondaire $C^{12}H^{26}O$, qui se forment, ainsi que je l'ai montré (1), dans l'action de l'alcool butylique secondaire sur son dérivé sodé. Comme eux, ils ont respectivement les points d'ébullition 167°-168° et 250°-253°, et leurs densités à 0°, 0,8500 et 0,9201, sont presque identiques à celles 0,8493 et 0,9210 déjà trouvées pour les alcools dibutylique et tributylique secondaires. Les acides formés dans la réaction sont les acides formique et propionique avec un peu d'acide oxalique provenant, sans doute, de l'oxydation de l'acide formique par la potasse.

L'*alcool caprylique* a été chauffé avec la moitié de son poids de potasse caustique dans un ballon de cuivre muni d'un tube de verre formant réfrigérant à reflux. La température s'est rapidement élevée à 220°; elle a été maintenue à ce degré pendant 8 heures. Durant la chauffe, il s'est dégagé de l'hydrogène.

Le produit de la réaction, soumis au traitement habituel, a donné un alcool bouillant

---

(1) *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 183.

à 180° sous 18mm de pression, de densité 0,8351 à 15°. Ce sont là les propriétés de l'alcool dicaprylique $C^{16}H^{30}O$, qui résulte, ainsi que je l'ai montré (¹), de la condensation de l'alcool caprylique avec son dérivé sodé. En même temps que cet alcool il s'est formé les acides formique, œnanthylique et oxalique.

BOTANIQUE. — *De la présence de deux sortes de conidiophores chez* Oidiopsis taurica. Note de M. **Étienne Foëx**, présentée par M. Gaston Bonnier.

A côté du conidiophore si polymorphe qui peut être considéré comme l'appareil conidien typique d'*Oidiopsis taurica*, j'en ai rencontré un autre qui diffère du premier par sa forme, ses dimensions et son origine.

On sait qu'un mycélium superficiel finit par apparaître chez cette espèce, dont toutes les hyphes sont endophytiques au début. Ces filaments externes adhèrent à la surface de l'épiderme par des sortes de renflements qu'ils constituent de loin en loin (*appressoria*), mais ils ne poussent pas de suçoirs (*haustoria*) dans l'épiderme.

C'est ce mycélium ectophytique qui constitue parfois, très rarement il est vrai, des conidiophores beaucoup plus petits (50^{μ} à 90^{μ}) que les normaux (200^{μ} à 400^{μ}). Ces petits appareils conidiens comprennent 3 ou 4 cellules dont une seule, l'apicale, a la forme d'une conidie arrondie ou ovale; ils ont, en somme, un aspect très voisin de ceux d'*Erysiphe Polygoni*, par exemple. Il est intéressant de constater que les conidiophores qui prennent naissance sur un mycélium ectophytique ont une forme analogue à celle d'Érysiphacées ectophytiques. Il est vrai que les conidiophores de *Phyllactinia corylea*, qui se constituent aussi sur des hyphes qui rampent à la surface de l'épiderme, se rapprochent de la forme conidienne typique d'*Oidiopsis taurica*.

Sans doute, dans le cas de *Phyllactinia*, la nutrition des filaments superficiels est assurée d'une façon plus abondante que chez *Oidiopsis*, où les conidiophores normaux, qui prennent naissance en grand nombre au-dessus des stomates, c'est-à-dire près des sources nutritives, affament en quelque sorte les hyphes externes. C'est probablement ainsi que l'on peut expliquer comment il se fait que ces filaments ectophytiques ne constituent que des conidiophores nains, d'ailleurs fort rares. Les appareils conidiens typiques cessant de se développer avant la période de formation des périthèces, les filaments externes reçoivent à ce moment-là une nourriture plus abon-

(¹) *Comptes rendus*, t. 132, 1901, p. 685.

dante et ils peuvent alors assurer la constitution de conceptacles volumineux.

Les conidiophores portés par le mycélium externe ont été observés chez *Oidiopsis taurica* sur *Phlomis Herba-Venti* et sur *Onobrychis sativa*. Ils n'ont été rencontrés que dans un matériel déjà fixé, de sorte que le mode de germination de ces microconidies et leur rôle dans l'infection de la plante hôte n'ont pu être étudiés. De même, les préparations ne contenant que des conidiophores complètement formés, je n'ai pas pu suivre l'évolution de ces petits appareils.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la lumière sur la fermentation du moût du raisin.* Note de MM. **W. Lubimenko** et **A. Froloff-Bagreief**, présentée par M. Gaston Bonnier.

On sait que les levures, dans leur vie naturelle sur les fruits de la Vigne, sont exposées à la lumière du jour, ce qui donne à supposer que l'organisme de la levure est adapté à un éclairement assez fort.

D'autre part, la fermentation alcoolique du moût de raisin, produite par ces mêmes levures, s'effectue en l'absence de la lumière. Étant donné que la lumière ralentit la respiration des plantes, il nous a paru intéressant de rechercher quelle action produit cet agent physique sur la fonction de fermentation.

Nous avons employé, pour nos expériences, une race de levures connue sous le nom de *Steinberg* 1892. Si l'on expose en pleine lumière du jour une culture pure de cette race, on constate que la lumière ralentit la reproduction des cellules. Nous avons obtenu, dans une expérience faite sur le moût de raisin, les nombres relatifs suivants de cellules :

	A la lumière.	A l'obscurité.
Premier jour	73	234
Deuxième jour	190	280
Troisième jour	241	283
Quatrième jour	278	455

On voit, par ces chiffres, que nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par M. Lohmann [1] dans ses recherches sur la reproduction des levures.

---

[1] Lohmann, *Ueber den Einfluss des intensiven Lichtes auf die Zellteilung bei Saccharomyces cerevisi undæ anderen Hefen*. Rostock, 1896.

Donc, si l'on fait fermenter le moût de raisin à une forte lumière, la quantité de CO^2 dégagé doit être moindre que celle qu'on obtient à l'abri de la lumière, proportionnellement à la vitesse de la reproduction des levures. Cependant, on sait que la reproduction des levures dans un volume déterminé de liquide sucré cesse au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la température. Quelques expériences que nous avons faites, à une température moyenne et à l'abri de la lumière, nous ont montré que le nombre des cellules ou leur poids sec atteint, dans une culture donnée, son maximum à peu près au moment où cette culture dégage le plus de CO^2. Ensuite la masse de levures reste constante, mais leur énergie fermentative s'affaiblit rapidement.

Par conséquent, si la lumière ralentit seulement la reproduction des levures, leur masse doit atteindre son maximum à l'éclairement plus tard qu'à l'obscurité ; dans ce cas, le dégagement maximum de CO^2 chez les cultures éclairées doit retarder à son tour. Voici les données que nous avons obtenues dans les expériences faites en été et en pleine lumière du jour :

	1.		2.		3.		4.	
	Température = + 18°, 1.				Température = + 16°, 4.			
	Quantités de CO^2 dégagé par 300^{cm^3} de moût de raisin ensemencés avec la race Steinberg 1892, en grammes.							
Temps.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.
1er jour..	0,100	0,212	»	»	»	»	»	»
2e » ..	0,250	0,785	0,500	1,800	0,033	0,015	0,022	0,015
3e » ..	1,950	2,870	1,600	2,500	0,030	0,165	0,372	0,690
4e » ..	2,310	2,980	2,500	2,400	0,300	0,305	1,515	2,100
5e » ..	1,970	2,220	2,000	2,300	1,220	2,320	2,095	2,320
6e » ..	1,630	1,980	1,000	1,200	1,675	1,830	2,130	2,330
7e » ..	»	»	»	»	2,190	2,400	1,935	2,260
8e » ..	»	»	»	»	1,900	2,000	»	»
Total...	8,210	11,047	7,600	10,200	7,348	9,035	8,069	9,715

On voit, par ces nombres, que pendant la reproduction intense des levures, les cultures éclairées dégagent moins de CO^2 que celles mises à l'obscurité.

Donc l'augmentation de la masse des levures, moins rapide chez les cultures éclairées, se manifeste aussi par le dégagement moins énergique de CO^2. Cependant les chiffres du Tableau ci-dessus nous montrent que, dans trois expériences sur quatre le dégagement de CO^2 atteint son maximum le même jour à la lumière et à l'obscurité. Ce fait donne à penser que les levures éclairées, malgré leur reproduction moins rapide, com-

mencent à perdre leur énergie fermentative sensiblement en même temps que les levures développées sans lumière.

Nous avons prolongé deux de nos expériences jusqu'à 70 jours, en déterminant les quantités de CO^2 dégagé par jour, et nous avons obtenu les quantités suivantes de CO^2 pour toute la durée des expériences :

	A la lumière.	A l'obscurité.
Première expérience.......	26,53	31,79
Deuxième expérience......	21,60	28,00

Le moût employé pour ces expériences contenait 24,68 pour 100 de sucre. Les analyses faites à la fin des expériences ont donné les quantités suivantes de sucre fermenté et d'alcool formé :

	A la lumière.		A l'obscurité.	
	Sucre fermenté.	Alcool formé.	Sucre fermenté.	Alcool formé.
	Pour 100.		Pour 100.	
	Poids.	Volumes.	Poids.	Volumes.
Première expérience....	20,90	12,11	24,30	14,40
Deuxième expérience...	22,62	13,18	24,34	14,50

Tous ces chiffres nous montrent que l'énergie de la fermentation a été plus faible chez les cultures éclairées pendant toute la durée des expériences. En outre, nous avons constaté que la proportion d'alcool produit ainsi que de CO^2 dégagé par rapport aux quantités de sucre fermenté est un peu plus faible à la lumière qu'à l'obscurité. Les analyses du vin obtenu ont montré aussi que les quantités des acides et surtout des acides volatils sont plus élevées pour les cultures éclairées que pour celles mises à l'abri de la lumière; au contraire, les cultures éclairées produisent moins de glycérine. Enfin les quantités des éthers dans le vin obtenu ainsi que le poids sec des levures à la fin des expériences sont sensiblement égaux à la lumière et à l'obscurité.

Tous ces faits donnent à penser que la lumière joue un rôle compliqué dans le processus de la fermentation alcoolique du moût. Une forte lumière ralentit la reproduction des levures; mais, au bout d'un temps plus ou moins long, les cellules qui peuvent supporter l'éclairement, donnent une série de générations qui f rment probablement une race physiologique spéciale adaptée à vivre et à faire fermenter le liquide sucré sous un fort éclairement. Malgré cette adaptation, l'énergie fermentative chez les levures éclairées reste plus faible que chez celles développées sans lumière; cette différence est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Enfin les variations quantitatives constatées pour les divers produits de

la fermentation à la lumière et sans lumière donnent à supposer que l'énergie lumineuse influe même sur le mécanisme de cette fonction.

ANTHROPOLOGIE. — *Arriération infantile et polyopothérapie endocrinienne.* Note (1) de M. **Raoul Dupuy**, présentée par M. Edmond Perrier.

Les glandes endocrines *propres*, chez les Vertébrés et en particulier chez l'homme, semblent avoir une double action. Elles joueraient d'abord un rôle de « régulateurs » dans les échanges organiques; ce sont les *manutentionnaires* des sels chimiques, qui donnent à chacun son tempérament et son caractère et, tout en prenant une part active à la croissance, elles conserveraient l'équilibre somatique et mental, indispensable à la vie normale.

C'est de leur mauvais fonctionnement que proviennent l'athérome et certains diabètes (provoqués expérimentalement), et l'étiologie de maintes affections nerveuses et même celle du cancer, basées sur des troubles de leur sécrétion « interne », ont déjà de nombreux partisans.

De plus, annexes du système génital, les surrénales (mâle ?) et l'hypophyse (femelle ?) entreraient en jeu chez les générateurs au moment de la détermination du sexe de l'embryon, mais une de leurs fonctions des plus nettes est de préciser et de compléter les caractères sexuels du jeune sujet.

Aussi, l'opothérapie endocrinienne associée trouve-t-elle son indication dans le traitement de l'arriération infantile (dystrophie et dysharmonie d'origine endocrinienne) qui porte sur le corps et l'esprit.

Il ne faut pas confondre l'arriération infantile avec l'*idiotie* (consécutive à des lésions diffuses ou circonscrites de l'encéphale et accompagnées souvent de scléroses médullaires) qui se manifeste par des troubles intellectuels, des atrophies et des paralysies incurables souvent.

Les enfants arriérés sont soit *retardés* dès la naissance (taille, poids, parole, marche, dentition, état mental), soit *arrêtés* à une époque quelconque de leur croissance. Ce sont des sujets qui « poussent » mal ou qui ne « poussent » pas.

En général les arriérés sont petits, ils arrivent à l'age de la puberté sans être formés, *sans présenter les caractères de leur sexe;* leur voix est grêle,

(1) Présentée dans la séance du 15 janvier 1912.

leur parole est traînante et hésitante, leur système pileux rudimentaire; leur facies d'adénoïdien, leurs disproportions squelettiques, leurs malformations crâniennes et autres leur donnent un aspect caractéristique.

Leur circulation est défectueuse (engelures, palpitations), leur tension artérielle est au-dessous de la normale. Frileux, scrofuleux, anémiques, ils ont des céphalées, des gastro-entérites, des dermatoses et présentent des troubles pulmonaires et osseux. Nonchalants et inintellingents, ou turbulents et inattentifs, ou insouciants et pervers, ce sont des écoliers inéducables. Ils deviennent des « inutiles » de la société et même des criminels conscients ou inconscients.

Cet état, à peine ébauché, s'accompagne souvent de myxœdème, de *gigantisme* partiel ou total, d'obésité, d'acromégalie frustre, de rachitisme, de mongolisme, d'anémie verte ou bronzée, d'achondroplasie, d'inversion sexuelle, etc.

Des symptômes si nombreux et des complications si variées (plus ou moins combinés) font de l'arriération infantile un état tellement complexe qu'il ne peut être étudié par classification, car chaque arriéré correspond presque toujours à un type clinique trop spécial.

Tous ces états ne sont pas d'origine thyroïdienne et chez certains arriérés ayant dépassé l'âge de la puberté, l'opothérapie thyroïdienne seule ne donnant que des résultats très incomplets et parfois nuls, nous avons depuis trois ans adopté la méthode polyopothérapique après un *traitement préparatoire* basé sur l'examen du sang et des urines (moelle osseuse, phosphates, sels de chaux et de fer). Après traitement de la *syphilis héréditaire* soupçonnée, après ablation des adénoïdes, nous donnons tous les jours, pendant un mois, une dose qui varie, d'après les hypofonctions reconnues ou la correction que l'on désire, de $0^g,02$ à $0^g,05$ d'extrait *thyroïdien*, *hypophysaire* ou *surrénal* total. On arrivera sans doute à des résultats plus intéressants, quand il sera pratique d'ordonner une seule des deux parties (médullaire ou corticale) de chaque glande. Dans les cas accompagnés de *gigantisme* et d'*asthénie*, nous prescrivons l'extrait *orchitique interstitiel* ($0^g,05$ à $0^g,10$ par jour); s'il y a *excitation* et *instabilité*, l'extrait *de corps jaune* aux mêmes doses est indiqué. Ce traitement sera fait pendant 6 à 10 mois, car l'action de l'opothérapie est *passagère* et momentanée.

D'autre part, en plus du régime alimentaire ordinaire, on donnera une ration supplémentaire dite *de croissance*, riche en hydrates de carbone et sels minéraux.

Les effets de cette polyopothérapie endocrinienne sont très intéressants.

Les arriérés augmentent rapidement de taille (10^{cm} à 15^{cm} en quelques mois, et ceci, à l'âge de 16 à 19 ans). Ils sont métamorphosés au physique. Quant à leur état mental, il est changé complètement. Des élèves qui faisaient le désespoir des éducateurs sont devenus les premiers de leur classe.

Il n'est pas de description, ni de photographie, aussi fidèles soient-elles, qui pourraient rendre ces modifications qui sont appréciables jusque dans les gestes et dans l'intonation de la voix.

Il semble que l'*infantilisme*, qui est la persistance de l'*arriération* chez l'adulte, doive être prévenu au moyen de cette *puériculture complémentaire de la seconde enfance*.

Sans vouloir amoindrir en rien l'action merveilleuse de l'opothérapie thyroïdienne chez les tout jeunes gens et chez les adolescents myxœdémateux, nous estimons que, dans tous les cas d'arriération, on obtient le maximum de résultats en faisant de la *polyopothérapie endocrinienne*.

Cette médication nous a permis de constater :

1° Une augmentation plus rapide de la taille (qui avait été lente à se manifester avec la thyroïde seule) et un arrêt de l'accroissement chez les gigantiles;

2° Un moins grand amaigrissement qu'avec le corps thyroïde et une tendance marquée à récupérer le poids initial, lorsque le corps thyroïde seul l'avait fait baisser;

3° Une augmentation de la tension artérielle et une rapidité dans la modification de l'élimination urinaire, indiquant nettement que le métabolisme est rétabli et que l'assimilation est devenue régulière (le corps thyroïde produit souvent, même chez l'enfant, des désassimilations fort difficiles à enrayer);

4° La disparition de phénomènes morbides et de lésions d'ordre sympathique accompagnant l'arriération que le traitement thyroïdien souvent n'améliore pas (achroasphyxie des extrémités, troubles de la vue, ptoses viscérales, hernies ombilicales, etc.);

5° Une métamorphose physique de chaque sujet, qui devient moins asthénique ou moins irritable, *dont le sexe s'affirme*, cependant que les organes mâles et femelles entrent en fonction (menstruation-ovulation, descente du testicule, puis éjaculation à spermatozoïdes);

6° Une métamorphose intellectuelle et morale; la paresse disparaît; l'intelligence s'éveille (parole, écriture, etc.), et ces déshérités de la nature deviennent souvent capables de tenir leur place dans la société.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le rythme utéro-ovarien chez la femme.* Note de M. **Stapfer**, présentée par M. Edmond Perrier.

Les observations qui suivent remontent à 1893. Elles ont été constantes pendant 19 ans. Leur exactitude ne laisse donc point de doute.

28 jours séparent deux époques menstruelles. Au lieu d'un seul *Molimen hemorrhagicum*, mensuel, les femmes en ont deux.

Le *summum* précis de la seconde vague sanguine qui envahit les organes pelviens correspond au 15e jour, en comptant du début de la menstruation, et pour la vague cataméniale au 28e jour. Les creux qui les séparent correspondent au 10e, 11e, 12e et aux 20e, 21e, 22e.

Le phénomène ne peut être constaté que par l'observation quotidienne des femmes.

L'habitude médicale des examens isolés et l'ignorance du phénomène des vagues, qui exerce sur la marche des affections locales et générales une influence alternativement favorable et défavorable, exposent à de funestes erreurs de diagnostic, à des interventions chirurgicales inutiles et à des pronostics erronés.

Au creux des vagues correspond, dans les organes pelviens, une congestion passive, une stase, reconnaissable à l'engorgement ou œdème. Cet engorgement disparaît quand la vague monte et s'étale, et fait place à un stade d'accélération circulatoire.

De là l'aspect protéique des lésions génitales.

L'engorgement est tel, dans certains cas, qu'on croit à des phlegmons suppurés et dangereux, à des grossesses extra-utérines et que la castration est déclarée urgente. La vague à son summum emporte ces symptômes tapageurs.

Le summum correspond en effet à une période d'accélération du cours du sang, dans laquelle la circulation se précipite torrentielle.

A une vaso-dilatation veineuse passive avec vaso-constriction artérielle, se substitue une vaso-dilatation active générale de tout le réseau génital.

Ces deux périodes d'accélération sanguine coïncident, la première, avec les 14e, 15e, 16e jours, en comptant du début de la menstruation; la seconde, avec les 24e, 25e, 26e, 27e, 28e jours.

Les périodes d'engorgement entraînent non seulement des modifications locales, mais des modifications de l'état général ; congestions fugaces

de divers organes, ou troubles vaso-moteurs erratiques, souvent confondus avec des entités morbides, du poumon, du cœur, du foie, du pharynx, des organes des sens, etc.

De plus, de véritables entités morbides ou maladies indépendantes de l'état génital subissent l'influence des deux vagues et s'aggravent ou s'amendent à jour fixe, en quelque sorte fatidique.

Comment expliquer les deux vagues?

Primitivement nous avons rattaché à la pathologie ces faits constatés d'abord chez les malades; mais, en bonne logique, la physiologie seule expliquait leur constance, leur périodicité.

L'observation familiale de perturbations physiques et psychiques survenant chez des vierges en bonne santé acheva de nous persuader que la pathologie était ici le verre grossissant de la physiologie. Deux phénomènes naturels gouvernaient nos deux vagues ; mais lesquels ? Ce ne pouvait être que la ponte et un stade quelconque de l'évolution du corps jaune; mais quel était ce stade et quel était l'ordre de succession de ces modifications ovariennes ?

Le Dr Villemin de Lyon, dans ses recherches physiologiques sur le corps jaune, ayant eu l'idée d'examiner anatomiquement 28 ovaires sains enlevés à 28 femmes par la chirurgie du 1er au 28e jour de la période intermenstruelle, nous a fourni la clef de nos phénomènes.

Voici leur explication :

Le premier stade d'engorgement correspond à la maturation du follicule de de Graaf, et l'accalmie par dégorgement, qui succède, correspond à la maturité et à la rupture de ce follicule, 15e jour.

Ainsi, comme l'avait supposé, par intuition gratuite mais géniale, un Américain, Marion Marsh, qui a observé nos vagues après nous, la ponte se fait au milieu du mois et non à son échéance, comme l'admet la théorie classique de Pouchet et de Pflüger.

Le second stade d'engorgement correspond à la maturation du corps jaune, et celui de dégorgement par précipitation du courant, période d'accalmie qui succède, à sa maturité.

Cette accalmie et cette maturité aboutissent à l'émonctoire menstruel pendant lequel le corps jaune se flétrit, c'est-à-dire régresse.

Dès avant la puberté, jusqu'à la ménopause, pendant toute la vie génitale, y compris la grossesse (car il y a pendant celle-ci des pontes avortées et une évolution spéciale du corps jaune dite *gravidique*), nos vagues et leurs accalmies gouvernent la physiologie, la psychologie et la pathologie de la femme. Elles influencent avec une régularité d'horloge tout l'être féminin, valide ou malade, sa cérébralité, la marche des affections abdominales, leur recru-

descence, leur déclin, l'évolution des affections extra-abdominales, leur tendance à s'aggraver ou à guérir.

Propter ovum et corpus luteum, valida aut ægrota, mulier est id quod est, dirons-nous modifiant l'ancien adage : *propter uterum, mulier est id quod est.*

Que les deux vagues s'élèvent et s'abaissent avec régularité, que l'émonctoire naturel parachève le cycle, l'équilibre est parfait.

Que l'arythmie des deux vagues cause une perturbation locale habituelle, à plus forte raison la maladie, ou que celle-ci vienne du dehors, voilà la chronicité, la misère gynécologique installée, grâce à l'irrégularité des deux vagues. Elle entretient la congestion et à cette congestion s'ajoute l'auto-infection, si les toxines du corps jaune ne sont pas éliminées. Alors la femme reste au moins une dolente, une empoisonnée périodique, une déséquilibrée, parfois une impotente ou une détraquée, si quelque thérapeutique physiologique n'intervient pas à temps pour rythmer et assainir la circulation générale, en rythmant et assainissant la circulation du ventre, car l'une est indissolublement liée à l'autre.

PHYSIOLOGIE. — *Du thymus considéré comme glande à sécrétion interne.* Note de MM. **R. Pigache** et **I. Worms**, présentée par M. Edmond Perrier.

Ressemblant au premier abord à un organe lymphoïde, le thymus s'en distingue par son évolution, sa constitution intime caractérisée par la présence d'éléments propres tels que les corps de Hassal, la nature spéciale de sa sécrétion et son mode de réaction au cours des différents états pathologiques.

I. D'origine épithéliale, puisqu'il prend naissance aux dépens de la troisième fente branchiale, le thymus, aux environs de la puberté, contrairement à la plupart des autres organes, s'atrophie très rapidement sans cependant disparaître en entier ; on en retrouve des vestiges chez des vieillards âgés de 70 à 80 ans.

II. Composé de lobules juxtaposés, le thymus possède une riche circulation sanguine assurée par un système de vaisseaux sans lacunes ni tissu caverneux sur leur trajet.

Les artères, situées de préférence dans l'axe de chaque lobule, apportent à ces formations les globules blancs, destructeurs des cellules thymiques

épithéliales; il en résulte l'apparition, au centre des lobules, d'une zone claire, dite *substance médullaire*, qui va en s'accroissant avec l'âge et l'involution de l'organe.

Comparée à la circulation sanguine du thymus, la circulation lymphatique apparaît comme y tenant une place beaucoup moins importante.

III. La structure histologique du thymus tire sa particularité essentielle de la présence de nombreuses figures de dégénérescence cellulaire au sein du parenchyme.

A côté des cellules thymiques épithéliales et des globules blancs extravasés des vaisseaux sanguins, on trouve les corpuscules de Hassal, les cellules épithélioïdes, une substance d'aspect colloïde, toutes formations qu'on doit considérer comme d'ordre nettement dégénératif.

Les corpuscules de Hassal, loin d'être des éléments vivaces susceptibles de propriétés sécrétoires comme certains l'ont soutenu, représentent, en réalité, des amas de cellules dégénérées.

Leur centre est une cellule épithélioïde, autour de laquelle sont venus s'étendre, en couches concentriques, des lymphocytes échappés des vaisseaux et présentant un degré plus ou moins marqué de régression. L'accroissement du corps de Hassal se fait en effet par la périphérie; le noyau central est la zone qui est à la fois la plus ancienne et la plus avancée en altération.

Les cellules épithélioïdes ne sont elles-même que des globules blancs, volumineux, ayant subi de profondes modifications régressives et dont le cytoplasme est infiltré d'une substance spéciale au thymus, que son aspect nous fait désigner du nom de *substance colloïde de degénérescence*.

IV. Cette substance constitue comme une gangue où sont plongés les éléments du thymus.

Dans le thymus normal, elle se localise de préférence au niveau de la zone médullaire du lobule et se présente sous la forme d'amas irréguliers disposés en faisceaux courts qui s'anastomosent entre eux, pour constituer comme une sorte de réticulum.

La localisation prépondérante de cette substance dans la zone médullaire tient à ce que cette région est le siège d'élection des phénomènes de désintégration cellulaire.

C'est là que se répandent, à leur sortie des vaisseaux, les nombreux globules blancs venus *à l'assaut* des cellules thymiques épithéliales; c'est là qu'ils élaborent, à l'aide des matériaux fournis par les débris cellulaires,

la substance colloïde, qui s'élimine au fur et à mesure de sa production, par les nombreuses veines sillonnant le parenchyme de l'organe.

V. Dans les thymus pathologiques (thymus d'animaux parathyroïdectomisés, thymus soumis aux irradiations des rayons Rœntgen, thymus d'animaux intoxiqués par le phosphore, l'arsenic, etc.; thymus d'enfants athrepsiques, syphilitiques, tuberculeux), cette substance colloïde de dégénérescence augmente de façon très notable, alors qu'elle fait totalement défaut dans les ganglions lymphatiques des sujets correspondants.

La présence de cette substance colloïde, d'aspect dégénératif, confère au thymus l'allure d'une glande à sécrétion interne d'une nature particulière.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le fer est-il le catalyseur dans l'oxydation des phénols par la peroxydiastase du Raifort?* Note de MM. **H. Colin** et **A. Sénéchal**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Si l'on considère les sels de fer en tant que catalyseurs de l'oxydation des di- et triphénols par H^2O^2, on observe que l'effet retardateur exercé par les différents acides permet de grouper ces sels de la façon suivante :

1° Les sels qui sont gênés dans leur action catalytique principalement par les acides capables de former avec le fer des sels complexes : ce sont les chlorure, bromure, iodure, nitrate, sulfate, l'oxyde, le sulfocyanure, le bleu de Prusse, les sels organiques en liqueur très étendue et en l'absence d'un excès de leur acide. Tous ces sels paraissent agir, dans l'oxydation, par les ions $Fe_{(+++)}$ qu'ils sont susceptibles d'émettre.

2° Les sels dont l'activité catalytique est influencée surtout par les ions H : ferrocyanure, ferricyanure de potassium et leurs dérivés.

Enfin, d'autre sels, tels que les phosphates et les arséniates, sont, en liqueur neutre, presque complètement dépourvus de propriétés oxydantes.

L'action des acides sur l'oxydation des di- et triphénols par la peroxydase de Raifort (*Cochlearia armoracia*) ne permet pas d'attribuer à des sels de la première catégorie l'activité oxydante du jus de Raifort. L'action des acides se réduit à celle de leurs ions H.

G. Bertrand et Mlle Rozenband [1], dans leurs recherches sur la peroxydase du son, ont signalé, outre l'action prépondérante des ions H, une influence des radicaux électronégatifs ; cette action des anions diffère net-

---

[1] G. Bertrand et Mlle Rozenband, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 296.

tement, en nature et en intensité, de celle que nous avons signalée dans le cas des sels de fer ionisés [1].

La constitution chimique des jus végétaux s'oppose à ce qu'il y puisse exister du fer à l'état d'ions. Ces jus contiennent, en effet, des acides organiques faibles, des phosphates et des albumines. Ces diverses substances tendent à s'emparer du fer pour former avec lui des combinaisons complexes et la disparition des caractères analytiques du métal coïncide avec la disparition de ses réactions peroxydasiques. Or la concentration en fer, dans les végétaux, est toujours fort inférieure à celle qui correspondrait à la capacité de réaction du milieu. A 20^{cm^3} de la macération aqueuse de Raifort, il faut ajouter $0^{cm^3},5$ d'une solution $\frac{N}{10}$ de $FeCl^3$ pour voir apparaître avec netteté la coloration du rouge sang en présence de CNSK.

On pourrait attribuer les propriétés peroxydasiques du jus de Raifort, à une combinaison analogue au ferrocyanure. Cette hypothèse serait compatible avec l'action exercée par les acides sur la vitesse d'oxydation, mais elle manque de vraisemblance pour les raisons suivantes :

1° Un grand nombre de corps : alcools polyvalents, hydrates de carbone, acides gras, sont facilement oxydés par le ferrocyanure en présence de H^2O^2. Nous avons vainement essayé d'oxyder ces différentes substances avec la peroxydase du Raifort.

2° L'activité oxydante du ferrocyanure se manifeste surtout en liqueur nettement alcaline ; or, dans ces conditions, la peroxydiastase devient inactive.

3° La vitesse d'oxydation déterminée par le groupement $FeCy^6$, est, à concentration égale en fer, considérablement moindre que celle qui se rapporte à un sel de fer ionisé. En supposant que la totalité du fer présent dans le jus de Raifort s'y trouve à l'état d'ions, la vitesse d'oxydation correspondant à cette dilution du fer serait encore beaucoup plus faible que celle qui est propre à la peroxydiastase.

Une dernière supposition reste possible : le principe actif de la peroxydiastase pourrait être une combinaison complexe renfermant des quantités de fer très faibles par rapport au poids de la molécule : l'hémoglobine est une combinaison de ce genre. Comme une étude chimique systématique de cette catégorie de complexes n'a pas été faite jusqu'à présent, il est impossible de discuter les rapports qui existent entre les propriétés peroxydasiques de ces corps et leur constitution.

---

(1) H. Colin et A. Sénéchal, *Comptes rendus*, 3 juillet 1911 et 24 juillet 1911.

HYGIÈNE. — *Les odeurs de Paris.* Note de M. **O. Boudouard**, présentée par M. A. Haller.

Les odeurs de Paris ont été particulièrement incommodes au cours de l'été 1911, à un tel point que la presse quotidienne s'est emparée de la question en demandant aux pouvoirs publics de faire le nécessaire « pour endiguer le flot des odeurs qu'une année, exceptionnelle dans ses conditions climatériques, a rendu plus odieuses ». La question préoccupe l'Administration depuis longtemps déjà, et la lecture des rapports présentés chaque année à M. le Préfet de police par M. Adam, inspecteur principal des Établissements classés du département de la Seine, montre que l'origine principale des odeurs doit être recherchée dans les usines de fabrication des superphosphates.

Je me suis donc proposé d'étudier systématiquement l'influence des conditions climatériques sur la production et la diffusion des odeurs de Paris dues à ces engrais. L'industrie livre à l'agriculture des superphosphates minéraux (attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique des chambres de plomb), des superos (attaque des os dégraissés et dégélatinisés par le même acide) et des phosphoguanos ou superphosphates animalisés (attaque des phosphates minéraux par l'acide sulfurique azoté obtenu lui-même par l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur des résidus organiques de toute nature, ou mélange de superphosphates ordinaires avec des engrais azotés d'origine animale). Datant à peine de 50 ans, les usines de fabrication de ces engrais, qui se trouvent dans la banlieue immédiate de Paris, ont pris un développement considérable, conséquence peut-être inattendue de la préparation d'engrais animalisés utilisant tous les déchets de la vie parisienne.

Deux séries d'expériences ont été faites, chacune ayant une durée de 3 mois. La première a commencé le 1er juillet pour se terminer le 30 septembre; la matière en expérience n'a pas été agitée. La deuxième a commencé le 1er octobre pour se terminer le 31 décembre; la matière était agitée chaque jour de manière à renouveler constamment les surfaces en contact avec l'air, et à se mettre sensiblement dans les conditions où s'effectue le travail dans les usines. A chaque essai, on notait la température et la pression d'une part, l'acidité des gaz dégagés et l'odeur d'autre part; les résultats obtenus sont d'ordre essentiellement qualitatif d'après la nature même des phénomènes observés. L'action de la chaleur à différentes températures et l'influence du champ électrique ont également été étudiées. Les observations faites au laboratoire ne sau-

raient être infirmées, ayant été effectuées sur de petites quantités d'engrais et dans des conditions moins favorables à la production et à la diffusion des odeurs que dans l'industrie; les conclusions auxquelles elles conduisent pourront donc être généralisées sans crainte d'erreur. Les voici telles qu'elles résultent des expériences dont on trouvera le détail dans un autre Recueil.

1° Les phosphoguanos et les superos, à l'*état de repos*, récemment fabriqués ou après mise en stock de plusieurs mois, laissent dégager des gaz ayant un caractère acide et une odeur caractéristique pour chacune des variétés. Les superphosphates minéraux ne présentent aucun de ces inconvénients d'une manière très appréciable.

Les réactions chimiques, qui ont leur siège principal dans les appareils de malaxage et dans la fosse d'abatage, se continuent lentement dans les engrais mis en tas; une élévation de température doit d'ailleurs augmenter la vitesse de ces réactions. Ou bien les produits odorants, dont sont imprégnées les masses d'engrais, sont formés au moment même de la fabrication et se dégagent peu à peu, leur émission étant d'autant plus active que la température est plus élevée. Quelle que soit l'explication adoptée, une élévation de température aura toujours pour conséquence une augmentation de l'intensité des odeurs de Paris, et l'apparition de ces odeurs, même pendant les jours de chômage des usines, devient ainsi très compréhensible.

2° L'*état de mouvement* de la matière favorise le départ des gaz acides et odorants, par suite leur dispersion dans l'atmosphère. Au moment des expéditions, il doit donc y avoir recrudescence des odeurs de Paris; c'est ce que l'on constate généralement dans les périodes février-avril et septembre-novembre, lorsque les vents dominants viennent du Nord-Est.

3° Si la dessiccation à 100° ne présente pas d'inconvénient grave pour les superphosphates minéraux, il n'en est pas de même pour les superos, et surtout pour les phosphoguanos. Les expériences de perte au feu montrent que les superphosphates minéraux peuvent être définitivement mis hors de cause dans la production des odeurs de Paris; les phosphoguanos, les superphosphates animalisés, au contraire, sont de grands réservoirs odorants. L'odeur *sui generis* des superos, désagréable, il est vrai, est très loin d'avoir le caractère particulièrement tenace de l'odeur des phosphoguanos.

4° Il semble *a priori* assez difficile de formuler une conclusion très nette de l'examen des observations qui ont été faites pendant le dernier trimestre de l'année 1911, relativement à la pression atmosphérique et à la

température. Je crois cependant qu'on peut les résumer en formulant la proposition suivante : les variations de la pression atmosphérique, soit en hausse, soit en baisse, amènent une recrudescence de l'intensité des odeurs, d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Au début des observations, les engrais secs semblaient avoir parfois une odeur plus vive que les engrais humides; le contraire a été constaté à partir du 15 novembre. Cela indiquerait que les inconvénents dus aux engrais secs s'atténueraient avec le temps, ceux dus aux engrais humides augmentant au fur et à mesure de leur dessiccation à l'air; cette remarque a son intérêt en ce qui concerne les phosphoguanos, qui sont séchés à l'air, par mélange avec des matières absorbantes, et qui dégageraient ainsi des odeurs de plus en plus vives.

5° L'état électrique de l'atmosphère, dont on pouvait prévoir *a priori* l'influence, est un facteur important de la production et de la dispersion des odeurs. Les variations du champ électrique exaltent rapidement l'intensité des odeurs; alors qu'il a fallu 2 mois à la matière en repos pour faire passer un papier de tournesol bleu au rouge vineux, 4 jours à la matiére en mouvement, il a fallu moins de 1 heure pour obtenir le même résultat sous l'influence de l'électricité.

En résumé, les conditions de travail dans les usines d'une part, et les conditions climatériques (pression atmosphérique, température, état électrique) d'autre part, ont une action très grande sur la production et la diffusion des odeurs de Paris, et l'on ne peut songer à atténuer l'apparition de ces odeurs sur la ville que par une réglementation très sévère du travail à l'intérieur même des usines.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *La sensibilité des animaux aux variations de pression.* Note de M. **Georges Bohn**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

On admet en général que les invertébrés aquatiques ne ressentent pas les faibles variations de la pression extérieure. D'après la physique élémentaire, les pressions auxquelles l'organisme est soumis s'annulant deux à deux, leur effet total doit être nul. D'autre part, d'après la chimie physique, la pression n'a qu'une influence très faible sur la vitesse des réactions chimiques qui se passent dans les systèmes liquides.

Cependant, depuis cinq ans, j'ai signalé à diverses reprises que le facteur *pression* intervient dans les réactions de certains animaux inférieurs. J'ai

montré en particulier que, quand on diminue l'épaisseur de la couche d'eau qui surmonte une Actinie (*Actinia*, *Tealia*, *Actinoloba*), celle-ci tend à s'épanouir, alors qu'elle tend à se fermer dans le cas contraire. Je me suis assuré avec un thermomètre que la température ne variait pas; il ne s'agissait pas non plus d'une variation de l'éclairement ou de l'oxygénation de l'eau, car, quand j'ai fait venir la lumière et l'air par le fond du vase, j'ai obtenu les mêmes résultats; d'ailleurs, dans les conditions ordinaires, plus la couche d'eau est mince, plus l'éclairement et la teneur en oxygène sont grands, et ce sont là précisément des conditions qui tendent à s'opposer à l'épanouissement du polype.

Depuis j'ai imaginé un dispositif expérimental fort simple, qui permet de faire agir sur des animaux aquatiques de faibles pressions et de faire varier celles-ci, sans qu'il se produise de modifications sensibles de l'éclairement ou de la composition chimique de l'eau. En bactériologie, on emploie fréquemment les flacons de Gayon, de forme conique et dont le bouchon perforé a l'aspect d'un petit capuchon surmonté d'une tubulure creuse. Je me suis servi d'un de ces flacons; je l'ai rempli d'eau; j'y ai placé les animaux; j'ai posé le bouchon et j'ai fixé à sa tubulure un tube de caoutchouc, dans lequel j'ai versé de l'eau jusqu'à une certaine hauteur. Il me suffisait de donner diverses inclinaisons au tube pour faire varier la pression : quand il était vertical, le niveau de l'eau était à 1^{m} au-dessus de la table d'expérience; quand il était horizontal, ce niveau n'était plus qu'à 20^{cm} environ.

Je pouvais faire varier la pression très rapidement, et il est bien évident que la composition chimique de l'eau ne se modifiait pas instantanément. Malgré cela, j'ai observé sur certains animaux, en particulier de jeunes larves de Homard, des réactions très nettes vis-à-vis des variations brusques de la pression.

Des larves écloses la veille au soir, placées dans un flacon de Gayon, se groupaient du côté opposé à la fenêtre sous la plus faible pression. Dès que je venais à redresser le tube de caoutchouc, c'est-à-dire à augmenter la pression de 80^{cm} d'eau environ, *instantanément toutes* les larves, dont la tête ne cessait d'ailleurs d'être dirigée vers l'ombre, reculaient et se groupaient au point diamétralement opposé, c'est-à-dire du côté de la fenêtre.

Il y a là un cas de *sensibilité différentielle vis-à-vis de la pression*, sensibilité qui se manifeste par un changement de signe du phototropisme.

On peut obtenir le même effet en ajoutant à l'eau de mer une faible proportion d'acide sulfurique pur (1^{cm^3} de la solution décinormale pour 100^{cm^3} d'eau de mer) : presque instantanément le phototropisme, de négatif, devient positif.

Or, il est extrêmement intéressant de faire remarquer qu'il y a parallélisme entre les deux phénomènes déterminés, l'un par l'augmentation de la pression, l'autre par l'augmentation de l'acidité. Si les larves sont âgées

de moins d'un jour, les réactions sont très nettes dans l'un et l'autre cas. Mais, dans la suite, à mesure que les larves vieillissent, les réactions, aussi bien vis-à-vis de la pression que vis-à-vis de l'acide, deviennent de moins en moins nettes, la force du phototropisme négatif augmentant sans cesse. Le troisième jour après l'éclosion, un tiers seulement des larves répondent à la variation de pression, par un mouvement de recul moins prononcé que le premier jour.

Ainsi, *une variation assez faible, mais brusque, de la pression peut changer le signe du phototropisme des jeunes larves de Homard*. J'ai obtenu des résultats analogues avec certains Copépodes (Calanides) du plankton. J'ai observé, dans le flacon conique, à la suite d'une augmentation brusque de pression, un mouvement ascensionnel et un déplacement vers la lumière, et à la suite d'une diminution brusque de la pression, une chute sur le fond et un déplacement vers l'ombre. Dans ce cas, la sensibilité différentielle vis-à-vis de la pression se manifeste à la fois par un changement de signe du géotropisme et un changement de signe du phototropisme. J'ai montré d'ailleurs, à diverses reprises, qu'il y a une relation entre les variations de ces deux tropismes. Il y aura lieu de tenir compte des faits que je décris ici dans le problème de la distribution bathymétrique du plankton.

Bien des animaux n'ont pas réagi aux variations de pression, du moins aux faibles variations que j'ai réalisées dans mes expériences. Cela a été en particulier le cas des *Convoluta*, ces petits vers ciliés des plages sableuses qui présentent le curieux rythme des marées décrit par moi, et qui sont cependant d'une sensibilité extrême vis-à-vis des moindres secousses et variations d'éclairement. Alors qu'elles se déplaçaient dans un flacon de Gayon, soit sur le fond sableux, soit sur les parois latérales, j'augmentais brusquement la pression : je n'observais aucune modification des trajectoires, aucune rentrée dans le sable. L'expérience est intéressante, car elle montre que, dans le cas de mes jeunes larves de Homard, il n'y a pas à faire intervenir les secousses et les variations d'éclairement.

Dans cette Note, la preuve expérimentale de ce fait que de faibles variations de pression peuvent modifier les réactions d'un animal (vis-à-vis de la lumière et de la pesanteur) est donnée pour la première fois, du moins à ma connaissance.

ZOOLOGIE. — *Sur un Bryozoaire cténostome* (Watersia Paessleri *n. g., n. sp.*) *parasitant le cormus d'une Synascidie* (Polyzoa gordiana *Michaelsen*). Note de M. **Louis Calvet**, présentée par M. Yves Delage.

Le professeur W. Michaelsen a signalé ([1]), dans l'épaisseur du manteau cellulosique de *Polyzoa gordiana* Mich., l'existence d'un Bryozoaire stolonifère dont il m'a demandé la détermination. Ce Bryozoaire, intéressant en raison même de son parasitisme, constitue une forme essentiellement nouvelle, nécessitant la création d'un genre, et la présente Note n'a d'autre but que d'en donner une description succincte. Je l'appellerai *Watersia Paessleri*, attachant au genre le nom du distingué bryozoologiste Waters, et à l'espèce celui du capitaine Paessler, qui a enrichi le Naturhistorisches Museum de Hambourg de nombreuses collections zoologiques des mers antarctiques et subantarctiques.

Watersia Paessleri vit dans l'épaisseur de la couche superficielle du cormus de *Polyzoa gordiana* M., où ses différentes parties constitutives ne dépassent jamais une profondeur de $1^{mm},5$ au-dessous de la surface de la Synascidie. Ce Bryozoaire est formé de zoécies tubuleuses, rectilignes ou quelque peu incurvées, qui, portées par un stolon cylindrique, ramifié et flexueux, viennent s'ouvrir à la surface du cormus, où les orifices zoéciaux occupent le fond de petites dépressions infundibulaires, distribuées entre les saillies que les divers ascidiozoïdes déterminent sur la surface de la colonie ascidienne.

Les zoécies et les tubes stoloniaux sont donc totalement immergés dans la tunique commune, où, cependant, ils montrent une entière indépendance vis-à-vis des ascidiozoïdes proprement dits, dans l'intervalle desquels ils sont compris, ainsi que vis-à-vis de leurs diverticules vasculaires qui, à la périphérie du cormus, se terminent en de nombreux appendices claviformes, entre lesquels cheminent les rameaux stoloniaux.

Les zoécies, mesurant de $0^{mm},65$ à 1^{mm} de longueur et de $0^{mm},13$ à $0^{mm},17$ de diamètre, se rétrécissent graduellement dans le voisinage du stolon, ne mesurant plus que $0^{mm},04$ de diamètre au niveau même de leur insertion, tandis que le diamètre des branches du stolon varie entre $0^{mm},043$ et $0^{mm},05$. Les parois zoéciales et stoloniales sont très minces et très étroitement appliquées contre la cellulose enveloppante, dont l'ectocyste, simplement cuticulaire, se distingue cependant par une plus grande réfringence. Dans les bryozoïdes dont le polypide est à l'état de rétraction, l'ectocyste présente un plissement annulaire assez accusé qui démontre la non-conti-

---

([1]) W. Michaelsen, *Die holosomen Ascidien des magalhaensisch-südgeorgischen Gebietes;* in *Zoologica*, Bd. XII, Heft 31, 1900, p. 50.

nuité de la cuticule ectocystaire avec la cellulose et l'indépendance de la zoécie par rapport à la tunique; la structure de celle-ci n'est d'ailleurs modifiée en rien par le voisinage du Bryozoaire. Au niveau de l'orifice zoécial, les parois du bryozoïde au repos s'invaginent et forment une courte tubulure fermée inférieurement par le diaphragme de la gaine tentaculaire, sur lequel se dresse la collerette de soies caractéristique des Bryozoaires du sous-ordre des Cténostomes.

Le polypide n'est pourvu, d'une façon constante, que de neuf tentacules, longs et grêles, formant un cercle complet sur le lophophore, et la région stomacale comprend un gésier bien développé. La musculature pariétale du bryozoïde n'offre rien de particulier et répond à l'organisation générale des Cténostomes stolonifères, dans lesquels il convient de ranger cette nouvelle espèce.

La diagnose de *Watersia Paessleri* sera donc la suivante :

Zoécies subcylindriques, rectilignes ou incurvées, portées directement par un stolon tubuleux, flexueux et ramifié, sur lequel elles sont diversement distribuées, isolées ou par petits groupes, mais toujours distinctes entre elles et séparées du stolon par un diaphragme ou plaque de communication.

Ectocyste stolonien et zoécial, très mince et simplement cuticulaire, formant des annelures assez apparentes dans les zoécies dont le polypide est rétracté.

Polypide pourvu de neuf tentacules grêles.

Colonie vivant dans l'épaisseur de la couche périphérique du cormus de *Polyzoa gordiana* (Terre de Feu).

Le cercle complet formé par les tentacules de *Watersia Paessleri* assigne à cette espèce une place systématique dans la subdivision des Orthonémides établie par Hincks dans les Cténostomes stolonifères. De même l'existence d'un gésier rapproche cette espèce des genres *Vesicularia*, *Amathia*, *Bowerbankia* et *Avenella* de la famille des Vesiculariidæ dans laquelle elle doit être rangée à son tour. Mais les caractères tirés de la morphologie même de la zoécie et ceux fournis par le mode irrégulier de distribution des bryozoïdes sur le stolon imposent la création d'un nouveau genre, le genre *Watersia*, que l'on peut définir ainsi :

G. Watersia. Zoécies tubuleuses, assez longues et contractées dans leur portion inférieure, irrégulièrement distribuées sur un stolon et toujours dépourvues d'aréa membraneuse. Polypide pourvu d'un gésier.

Parmi les très nombreux Bryozoaires connus (environ 3000 espèces) qui, pour le plus grand nombre, utilisent les divers corps sous-marins comme substratum nécessaire à leur vie fixée, il n'avait été encore décrit qu'une espèce, l'*Hypophorella expansa* Ehlers (*Delagia chetopteri* Joyeux-Laffuie), vivant dans une sorte de parasitisme à l'égard des tubes de *Terebella conchilega* et de *Chetopterus Valencinii*. On est loin

d'être fixé, en effet, sur la nature bryozoologique des quelques formes de *Terebripora* trouvées dans l'épaisseur de certaines coquilles marines, soit vivantes, soit fossiles, formes qui, lorsque leur organisation sera mieux connue, se rangeront sans doute parmi les Hydraires.

Quoi qu'il en soit, et bien que sans influence sur l'hôte, le parasitisme de *Watersia Paessleri* offre des caractères bien différents de celui d'*Hypophorella expansa.* Dans cette dernière espèce, la colonie, d'abord superficielle par rapport à la surface interne du tube de l'Annélide parasité, ne devient profonde que par l'épaississement centripète du tube à l'aide de nouvelles couches de sécrétion. Dans *Watersia Paessleri*, au contraire, la colonie tout entière, à l'exception de l'oozoïde, se développe au sein même de la tunique de la Synascidie, grâce au bourgeonnement du stolon auquel l'oozoïde a donné naissance.

On ne peut comprendre, en effet, les rapports de *W. Paessleri* avec *Polyzoa gordiana*, qu'en supposant que la larve du Bryozoaire se fixe à la surface du cormus de la Synascidie et s'y transforme en un oozoïde superficiel fournissant, non pas un stolon rampant sur le cormus, mais un stolon pénétrant dans ce dernier. Par dissolution et absorption osmotique de la cellulose, le bourgeon stolonien progresse jusqu'à une faible profondeur dans l'épaisseur du cormus et marche ensuite parallèlement à la surface de celui-ci, évitant d'entrer en contact avec les ascidiozoïdes et produisant, çà et là, des bourgeons zoéciaux. Si des causes chimiotactiques permettent d'expliquer l'indépendance absolue du Bryozoaire par rapport aux ascidiozoïdes, il convient d'attribuer à des influences héliotropiques, la marche du stolon à une faible distance de la surface du cormus, et aussi la distribution des bourgeons zoéciaux et des zoécies adultes sur le côté du stolon qui regarde cette surface. La digestion progressive de la cellulose, coiffant ces bourgeons, met finalement ceux-ci en contact avec la surface du cormus où s'ouvre l'orifice zoécial, livrant passage au polypide déjà formé dans le bourgeon.

GÉOGRAPHIE. — *Le massif du Ya-Long (Chine occidentale) entre le 28° et 30°.* Lettre de M. A. **Legendre**, présentée par M. Edmond Perrier. (Extrait par M. Paul Lemoine.)

Nous avons employé les trois mois du printemps dernier (1911) à explorer la vallée intéressante et peu connue du Ya-Long. Le massif étudié est très tourmenté : hautes chaînes étroites, véritables arêtes se terminant en *mues*, *pics*, *aiguilles grêles*, etc., constituées par des roches métamorphiques au sud du 29° (micaschistes, séricitoschistes, cipolins, gneiss, etc.).

Au nord de cette ligne, il y a dans l'ensemble des chaînes un changement de facies presque complet; c'est l'émergence de roches granitiques, l'apparition de quelques masses gréseuses et de roches volcaniques. Les vallées sont plus larges; leur pente est plus douce; des terrasses constituées par du

limon et du sable fin granitique s'étagent sur leurs pentes, permettant l'élevage, l'extension des cultures, l'établissement des villages.

Ce changement de facies coïncide avec l'apparition des grès *zambaka* généralement schisteux, noirs, gris ou rouge sombre, rappelant les types charbonneux de la vallée du Nyan-Ning [1] et se développant sur une énorme épaisseur apparente au Kee Rita. Ces masses gréseuses, souvent pénétrées par des séricitoschistes et des micaschistes très redressés, présentent elles-mêmes des inclinaisons très variables.

Il faut signaler aussi l'existence, à Rho Dzen Tsong, de gypse en bancs parallèles presque horizontaux (100^{m} environ); leur présence serait à rapprocher de l'existence de sources sulfureuses, assez nombreuses, dans le district de Ta Tsien Lou (des tufs calcaires et une source salée abondante s'observent près du col de Kla Gou La; cote 3900).

Le cuivre est abondant. L'or est recueilli en paillettes au bord des cours d'eau; il a été reconnu dans des filons quartzeux, exploités par les Chinois depuis quelques années à l'aide d'un matériel venu d'Amérique. Le platine se recueille, en même temps, en paillettes; les Thibétains y attachent peu d'importance; ils ne le ramassent que parce que, depuis peu, la vente en est facile à Ta Tsien Lou; les quantités ainsi récoltées sont infimes. Un Français, M. Auffret, a trouvé du mercure à Ho Keou, sur le Ya-Long.

La tectonique paraît extrêmement compliquée; dans l'ensemble un fait se dégage nettement, le plongement des masses métamorphiques vers l'Est (50° à 60° en moyenne); il s'observe dans la boucle du Ya-Long et 2° plus au Nord jusqu'à Ta Tsien Lou; il est très manifeste dans tout le bassin du Yue-Si; au Nord comme au Sud, grès et schistes charbonneux, cipolins, tout plonge vers l'Est de 30° à 40°. Seuls les schistes cristallins, dans les bassins du Ya-Long et du Nyan-Ning, font exception et sont souvent complètement redressés; quand ils ne le sont pas, ils s'associent au sens et au degré d'inclinaison générale.

D'anciennes moraines s'observent dans ce massif, par exemple à Pong Gho Rho, s'étendant en gradins réguliers de 4000^{m} à 4684^{m}. Les roches moutonnées et striées sont généralement d'un volume considérable, à partir de 4300^{m}, à mesure qu'on s'élève.

A l'heure actuelle, on ne trouve plus de glaciers qu'à partir de 5500^{m},

---

(1) A. Legendre et Paul Lemoine, *Les grandes lignes de la géologie du pays lolo* (*Bull. Muséum Hist. natur.*, 1910).

limite approchée des neiges permanentes. Nous avons franchi, fin mai et premiers jours de juin, sur une très mince couche de neige fondante, des chaînes au-dessous de 5000^{m} que Johnston avait traversées fin avril dans d'épaisses couches qu'il avait cru permanentes, ce qui n'est point.

La végétation de cette partie du Ya-Long est fort intéressante et présente un énorme développement, surtout au sud du 29°. C'est toujours la forêt d'une densité et d'une puissance rares. Les conifères et les cupulifères couvrent le fond des vallées, les pentes et les cimes jusqu'à 4300^{m}. A cette altitude, les sapins argentés ont encore 10^{m} de haut et les rhododendrons, hauts de 3^{m} à 4^{m}, sont en fleurs, fin mai, à la cote 4400^{m}. J'ai observé un genévrier buissonneux à 4700^{m}.

Dans les vallés, par 3300^{m} sur les terrasses alluvionnaires, des céréales (blé, orge, avoine) poussent bien et arrivent à maturité dès juillet. Le maïs croît lui aussi, parfaitement, sur les roches granitiques ou métamorphiques et mûrit jusqu'à 3500^{m} et 3700^{m} suivant l'exposition.

Cet énorme massif n'a donc nullement l'aspect désolé qu'on aurait pu supposer d'après sa grande élévation ; au contraire, il est d'une incomparable beauté par la puissance de ses chaînes et l'étonnante vigueur de sa végétation.

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures un quart.

Ph. v. T.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 15 janvier 1912.

Comptes rendus des séances de la seizième Conférence générale de l'Association géodésique internationale, réunie à Londres et à Cambridge du 21 *au* 29 *septembre* 1909, publiés par H.-G. van de Sande Bakhuyzen; IIIe Volume : *Rapport spécial sur les mesures relatives de la pesanteur;* avec 2 cartes. Berlin, Georg Reimer, 1911; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Darboux.)

Annales de l'Observatoire astronomique, magnétique et météorologique de Toulouse; t. VIII. Renfermant une partie des travaux exécutés de 1898 à 1905 sous la direction de M. B. BAILLAUD, publié par M. E. Cosserat. Paris, Gauthier-Villars; Toulouse, Édouard Privat, 1912; 1 vol. in-4°. (Présenté en hommage par M. B. Baillaud.)

Hommage à Louis Olivier. Paris, Louis Maretheux, 1911; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. L. Lecornu.)

Précis de diagnostic chimique, microscopique et parasitologique, par JULES GUITART et L. GRIMBERT; troisième édition, revue et augmentée. Ouvrage couronné par l'Institut. Paris, J. Lamarre et Cie, 1912; 1 vol. in-12. (Hommage des auteurs.)

Assainissement des villes. Annuaire statistique international des installations d'épuration d'eaux d'égouts au 1er juillet 1911, *avec les lois et règlements en vigueur au sujet de cette question d'assainissement dans la plupart des pays*, par B. BEZAULT. Paris, Masson et Cie, 1911; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Nuevos metodos para resolver ecuaciones numericas, por JOSE ISAAC DEL CORRAL. Madrid, 1912; 1 vol. in-8°.

Sur l'établissement des principes fondamentaux de la gravito-matérialitique, par ERNEST SOLVAY. Bruxelles, G. Bothy, 1911; 1 vol. in-8°.

Gli integrali generali del moto del bipendolo, per ADOLFO VENTURI. Palerme, 1911, 1 fasc. in-4°.

Historia sismica de los Andes meridionales, por FERNANDO DE MONTESSUS DE BALLORE; Parte I. Santiago du Chili, impr. Cervantes, 1911; 1 vol. in-8°.

Anuario del Observatorio de Madrid, para 1912. Madrid, Bailly-Baillière, 1911; 1 vol. in-12.

Observatorio de San Fernando. *Carta fotografica del Cielo.* Zona — 5°, Hojas nos 135, 139, 140, 145, 149, 150, 153, 158, 163 y 166; Zona — 9°, Nos 28, 35, 107, 115, 116, 120, 123, 126, 132 y 133. Paris, heliog. et impr. L. Schutzenberger; 20 feuilles in-plano.

Comité géologique. *Carte géologique détaillée du bassin houiller de Donetz*, d'après les explorations faites sous la direction de L. LOUTOUGUINE; *Atlas:* feuille VII-25, dressée par P. STEPANOV et L. LOUTOUGUINE, 1909; et feuille VII-26 dressée par STEPANOV et E. KRUG, 1911; — *Texte :* Description de la feuille VII-25 : *Partie orientale de la cuvette de Bokovo. Région des stations Chtchetowpost et Kartouchino* (Youskino) *du chemin de fer Ekaterininskaïa*, par P. STEPANOV. — Description de la feuille VII-26 : *Partie occidentale de la cuvette de Doljansk. Région des villages Rovenki et Nagolnoïé*, par P. STEPANOV. Saint-Pétersbourg, 1910-1911; 2 fasc. in-f° et 2 fasc. in-8°.

Société de Géographie de Finlande. *Atlas de Finlande*, 1910; nouvelle édition entièrement refondue et élargie. Helsingfors, 1911; texte, 2 vol. in-8°; *Atlas*, 1 vol. in-f°. (Hommage de la Société de Géographie de Finlande.)

Commissao geographica e geologica do Estado do S. Paulo. *Estado de S. Paulo. Brazil;* folha de *Franca.* 1 feuille in-plano.